

Untersuchung von strukturellen Phasenumwandlungen in den Hexahalo-
genometallaten K_2SnCl_6 und K_2ReCl_6 mit inelastischer Lichtstreuung

DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

der

Abteilung für Physik
und Astronomie

an der Ruhr-Universität Bochum

von

Wolf Henkel

aus

Hattingen

Bochum 1980

1981

Untersuchung von strukturellen Phasenumwandlungen in den Hexahalo-
genometallaten K_2SnCl_6 und K_2ReCl_6 mit inelastischer Lichtstreuung

DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

der

Abteilung für Physik
und Astronomie

an der Ruhr-Universität Bochum

von

Wolf Henkel

aus

Hattingen

Bochum 1980

Untersuchung der Struktur der Materie
gemäß dem Prinzip der Relativitätstheorie

DISSEMINATION

1912

Verlag der Universitäts- und
Landesbibliothek Bonn

1912

Abteilung für Physik
und Mathematik

an der Universität Bonn



1912

Verlag

1912

INHALTSVERZEICHNIS

Dissertation eingereicht am 20.11.1980

Tag der mündlichen Prüfung 21. 1.1981

Referent Prof. Dr. J. Pelzl

Korreferent Prof. Dr. J. Kübler

2.	KRISTALLSTRUKTUREN VON A_2MX_6 -VERBINDUNGEN	4
2.1	Überblick über kristalline A_2MX_6 -Verbindungen	4
2.2	Hochtemperaturstruktur	6
2.3	Mögliche Tieftemperaturstrukturen	7
3.	ANLEGENDESCHWINGUNGEN VON A_2MX_6 -KOMPLEXEN IN DER KOVALENTEN HOCHTEMPERATURPHASE	14
4.	QUANTITATIVE ANALYSE DER MOGLICHEN STRUKTUREN IN DER ZWISCHENPHASE VON K_2SnCl_6 UND K_2SnCl_4	21
4.1	Dynamische Analyse bei Konzentration der $[MX_6]^{2+}$ - Komplexe in der Hochtemperaturphase	21
4.2	Anwendung der Langes-Thiele auf K_2SnCl_6 und K_2SnCl_4	26
5.	EINFÜHRUNG IN DIE PROBLEMATIK DER STRUKTURELLEN PHASENTRANSFORMATIONEN IN A_2MX_6 UND H_2MX_6	33
5.1	Literaturdaten über statische Eigenschaften in der Nähe der Phasenumwandlungen	35
5.2	Literaturdaten über dynamische Eigenschaften in der Nähe der Phasenumwandlungen	40
6.	BRILLOUINSTABILITÄT AN A_2MX_6 -VERBINDUNGEN	53
6.1	Experimenteller Aufbau	54
6.2	Strahlungsquelle	58

INHALTSVERZEICHNIS

	SEITE
1. EINLEITUNG	1
2. KRISTALLSTRUKTUREN VON A_2MX_6 - VERBINDUNGEN	4
2.1 Übersicht über mögliche A_2MX_6 - Verbindungen	4
2.2 Hochtemperaturstruktur	6
2.3 Mögliche Tieftemperaturstrukturen	7
3. MOLEKÜLSCHWINGUNGEN VON A_2MX_6 - KOMPONENTEN IN DER KUBISCHEN HOCHTEMPERATURPHASE	14
4. QUANTITATIVE ANALYSE DER MÖGLICHEN STRUKTUREN IN DER ZWISCHENPHASE VON K_2SnCl_6 UND K_2ReCl_6	21
4.1 Symmetrieanalyse bei Kondensation der $[MX_6]^{2-}$ - Oktaederrotationsmode in der Hochtemperaturphase	21
4.2 Anwendung der Landau - Theorie auf K_2SnCl_6 und K_2ReCl_6	30
5. EINFÜHRUNG IN DIE PROBLEMATIK DER STRUKTURELLEN PHASENTRANSFORMATIONEN IN K_2SnCl_6 UND K_2ReCl_6	33
5.1 Literaturdaten über statische Eigenschaften in der Nähe der Phasenumwandlungen	35
5.2 Literaturdaten über dynamische Eigenschaften in der Nähe der Phasenübergänge	40
6. BRILLOUINSTREUUNG AN A_2MX_6 - VERBINDUNGEN	53
6.1 Experimenteller Aufbau	54
6.2 Streugeometrie	58

6.3	Experimentelle Ergebnisse der Brillouinstreuung	64
6.3.1	Raumtemperaturmessungen	64
6.3.2	Fehlerbetrachtung	68
6.3.3	Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten von K_2SnCl_6	70
6.3.4	Diskussion der Meßergebnisse von K_2SnCl_6	75
6.3.5	Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten von K_2ReCl_6 und Diskussion	81
7.	HOCHDRUCK - RAMAN - MESSUNGEN	85
7.1	Hochdruckanlagen und Hochdruckzellen	87
7.2	Experimenteller Aufbau des Ramanexperiments	97
7.3	Ergebnisse der Ramanstreuung an K_2SnCl_6 und K_2ReCl_6	101
7.3.1	Ramanspektren bei Raumtemperatur	101
7.3.2	Ramanspektren von K_2SnCl_6 in den Tieftem- peraturphasen	102
7.3.3	Ramanspektren von K_2ReCl_6 in den Tieftem- peraturphasen	107
7.4	Druckmessungen an K_2SnCl_6	113
7.4.1	p - T - Phasendiagramm	113
7.4.2	Druckabhängigkeit der internen Moden	117
7.4.3	Statisches Modell für die Phasenumwandlung	119
7.4.4	Diskussion des Phasendiagramms	125
8.	ZUSAMMENFASSUNG	129
9.	ANHANG	132
10.	LITERATURVERZEICHNIS	145
11.	VERZEICHNIS DER ABBILDUNGEN UND TABELLEN	148

1. EINLEITUNG

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung struktureller Phasenumwandlungen in Hexahalogenometallaten.

Hexahalogenometallate bilden eine den Perowskiten ähnliche Strukturfamilie vom allgemeinen Typ A_2MX_6 , wobei A stellvertretend für ein Alkali- oder Ammoniumion, M für ein Metallion und X für ein Halogenion steht.

Eine große Anzahl dieser ionischen Verbindungen aus molekularen Einheiten durchläuft je nach ihren Zusammensetzungen Phasenumwandlungen, die sowohl struktureller als auch magnetischer Art sein können.

Aus der Vielzahl der möglichen Ionenkristalle dieser Familie sind die beiden Systeme K_2SnCl_6 und K_2ReCl_6 ausgewählt worden, die in der Vergangenheit schon mit Messungen bezüglich der dynamischen und statischen Eigenschaften untersucht worden sind. Diese Messungen zeigen, daß diese beiden Verbindungen displazive Phasenübergänge von der kubischen Symmetrie mit der Raumgruppe O_h^5 (Hochtemperaturphase) bei Temperaturerniedrigung in eine Struktur mit niedrigerer Symmetrie durchlaufen. Diese strukturellen Phasenumwandlungen sind charakterisiert durch das Weichwerden eines optischen Phonons am X - Punkt (K_2SnCl_6) oder am Γ - Punkt (K_2ReCl_6) der Brillouinzone.

Bisher ist jedoch der Zusammenhang zwischen der Gitterdynamik dieser weichwerdenden optischen Phononen und den elastischen Eigenschaften des Systems, die durch die langwelligen akustischen Phononen beschrieben werden, in der kubischen Hochtemperaturphase noch nicht nachgewiesen worden.

Im ersten Teil der Arbeit soll deshalb mit Hilfe der inelastischen Lichtstreuung (Brillouinstreuung) dieser Zusammenhang verdeutlicht werden, um das Verständnis für den Ablauf der strukturellen Umwandlungen zu vertiefen.

Der zweite Teil der Arbeit behandelt die Druckabhängigkeit der optischen Gitterschwingungen des Systems K_2SnCl_6 , die mit der Ramanstreuung gemessen worden ist. Durch Variation von Druck (p) und Temperatur (T) läßt sich experimentell das $p - T$ - Phasendiagramm ermitteln, aus dem sich ein Modell für den Ablauf dieser Umwandlungen ableiten läßt. Eine Analyse der Linienverschiebungen bei verschiedenen Drücken und konstanter Temperatur führt zu einer eindeutigen Zuordnung des weichwerdenden optischen Phonons in der Tieftemperaturphase. Diese Zuordnung kann bei isobarer Temperaturvariation nicht eindeutig getroffen werden, da der Temperaturkoeffizient aller Schwingungen $d\bar{\nu} / dT < 0$ ist bei Annäherung an die Phasenumwandlung von tiefen Temperaturen her.

Zur Einführung in die Problematik wird im Kapitel 2 zunächst die A_2MX_6 - Kristallfamilie vorgestellt, um einen Überblick über die Vielfalt der möglichen Bildungen dieser Systeme und deren Phasenumwandlungen zu erhalten.

Eine Normalschwingungsanalyse der molekularen Bausteine in der kubischen Hochtemperaturphase wird im 3. Kapitel als Interpretationshilfe für die Meßergebnisse vorgeführt:

Im 4. Abschnitt werden mögliche Raumgruppen bestimmt, die sich aus der Kondensation der $[MX_6]^{2-}$ - Oktaederrotationsmode in der kubischen Hochtemperaturphase am Γ - Punkt ($\vec{q} = 0$) oder am X - Punkt ($\vec{q} = \vec{q}_X$) der Brillouinzone ergeben. Eine Landau - Analyse selektiert die möglichen Raumgruppen nach schwach 1. Ordnung oder 2. Ordnung.

Das 5. Kapitel diskutiert die bekannten Literaturdaten über die Mitglieder K_2SnCl_6 und K_2ReCl_6 , um die Motivation für die durchgeführten Experimente herauszustellen.

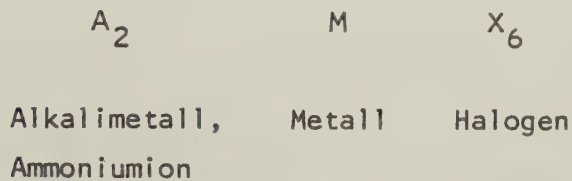
In den dann folgenden Kapiteln 6 und 7 werden die Meßergebnisse der Brillouin- und Ramanstreuung vorgestellt und interpretiert.

Abschließend soll ein Modell behandelt werden, das die Phasenumwandlung von der kubischen Hochtemperaturstruktur in eine Phase mit niedrigerer Symmetrie beschreibt.

2. KRISTALLSTRUKTUREN VON A_2MX_6 - VERBINDUNGEN

2.1 Übersicht über mögliche A_2MX_6 - Verbindungen

Hexahalogenometallate vom allgemeinen Typ



gehören zu den ionischen Verbindungen, die aus molekularen Einheiten aufgebaut sind. Dabei können die Metallatome (M) aus Haupt- oder Nebengruppenelementen mit der Oxidationszahl 4^+ bestehen, während A für ein jeweils einfach positiv geladenes Alkaliion oder Ammoniumion und X stellvertretend für ein einfach negativ geladenes Halogenion steht. Mögliche atomare Bausteine sind in Tab.(1) aufgelistet.

A :	<u>Alkaliatome oder Ammoniummolekül</u> K , Rb , Cs , NH_4
M :	<u>Metalle der Hauptgruppe</u> Ge , Sn , Pb , Se , Te , Po <u>Nebengruppenelemente</u> 3d - Serie: Ti , Cr , Mn , Co , Ni 4d - Serie: Zr , Nb , Mo , Tc , Ru , Pd 5d - Serie: Hf , Ta , W , Re , Os , Ir , Pt
X :	<u>Halogene</u> F , Cl , Br , I

Tab.(1): Atome zur Bildung von A_2MX_6 - Komplexen

Eine Übersicht über einige A_2MX_6 -Verbindungen ist in Tab.(2) gegeben, in der die Hexahalogenometallate bezüglich ihrer Metallatome nach den jeweiligen Gruppen des Periodensystems geordnet sind.

IVA	VA	VIA	VIIA	VIII		IVB	VB	VIB
K_2TiCl_6 K_2TiBr_6 Rb_2TiCl_6 Ca_2TiCl_6 Ca_2TiBr_6 $(NH_4)_2TiCl_6$		Ca_2CrF_6	K_2MnCl_6 Rb_2MnF_6 Rb_2MnCl_6 Ca_2MnF_6 Ca_2MnCl_6 $(NH_4)_2MnCl_6$		Rb_2CoF_6 Ca_2CoF_6	K_2NiF_6 Rb_2NiF_6	K_2SiF_6 Rb_2SiF_6 Ca_2SiF_6 $(NH_4)_2SiF_6$	
K_2ZrCl_6 Rb_2ZrCl_6 Ca_2ZrCl_6	K_2NbCl_6 Rb_2NbCl_6 Ca_2NbCl_6	Na_2MoCl_6 K_2MoCl_6 Rb_2MoCl_6 Ca_2MoCl_6	K_2TcCl_6 Rb_2TcCl_6	K_2RuCl_6		K_2PdCl_6 Rb_2PdCl_6 Ca_2PdCl_6 $(NH_4)_2PdCl_6$	K_2SnCl_6 Rb_2SnCl_6 Rb_2SnBr_6 Rb_2SnI_6 Ca_2SnCl_6 Ca_2SnBr_6 Ca_2SnI_6 $(NH_4)_2SnCl_6$ $(NH_4)_2SnBr_6$	K_2TeCl_6 Rb_2TeCl_6 Ca_2TeCl_6 Ca_2TeBr_6 Ca_2TeI_6 $(NH_4)_2TeCl_6$ $(NH_4)_2TeBr_6$
K_2HfCl_6	K_2TaCl_6 Rb_2TaCl_6 Ca_2TaCl_6	K_2WCl_6 K_2WBr_6 Rb_2WCl_6 Rb_2WBr_6 Ca_2WCl_6	K_2ReCl_6 K_2ReBr_6 Rb_2ReCl_6 Ca_2ReCl_6 $(NH_4)_2ReCl_6$	K_2OsCl_6 K_2OsBr_6 Ca_2OsCl_6 $(NH_4)_2OsBr_6$	$(NH_4)_2IrCl_6$	K_2PtCl_6 K_2PtBr_6 Rb_2PtCl_6 Ca_2PtCl_6 $(NH_4)_2PtCl_6$	Rb_2PbCl_6 Ca_2PbCl_6 $(NH_4)_2PbCl_6$	Ca_2PoBr_6 $(NH_4)_2PoCl_6$ $(NH_4)_2PoBr_6$

Tab.(2): Übersicht über einige A_2MX_6 -Verbindungen nach Gruppen der Metallionen geordnet [1]

Aufgrund der verschiedenen Ionenradien der molekularen Bausteine und deren intermolekularen Abständen ist die Struktur von vielen Hexahalogenkomen als Funktion der Temperatur nicht stabil. Die Erforschung dieser strukturellen Phasenübergänge im Hinblick auf das mikroskopische Verhalten der molekularen Bausteine bietet sich bei dieser Kristallfamilie an, da man ein großes Spektrum von möglichen Verbindungen mit einer Vielzahl von strukturellen und magnetischen Änderungen vorliegen hat. In dieser Arbeit werden die magnetischen Phasenänderungen nicht behandelt.

2.2 Hochtemperaturstruktur

Die Hochtemperaturstruktur der meisten Hexahalogenometallate gehört zum Antifluorittyp (s. Abb. 1) mit der Raumgruppe O_h^5 ($Fm\bar{3}m$). Die Basis, gebildet aus einem kovalent gebundenen $[MX_6]^{2-}$ -Anionenoktaeder und zwei A^+ -Kationen, sitzt jeweils in den Ecken und in den Flächenmitten des kubisch - flächenzentrierten (fcc) Gitters, die A^+ -Kationen besetzen die $(1/4, 1/4, 1/4)$ - Plätze in den $\{110\}$ - Flächen.

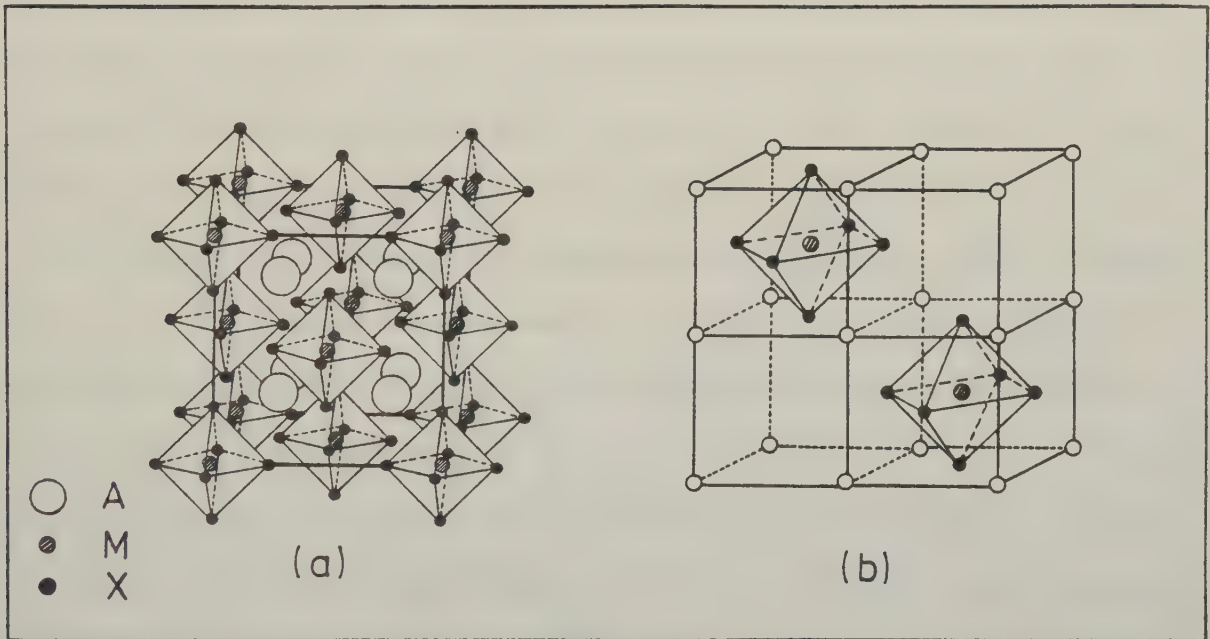


Abb. 1 : (a) kubisch - flächenzentrierte (fcc) Elementarzelle von A_2MX_6 - Verbindungen (Hochtemperaturstruktur)
(b) Strukturprinzip

Die Strukturparameter lauten:

A^+ : $\pm(1/4, 1/4, 1/4)$, fcc - äquivalente Positionen

M^{4+} : $(0, 0, 0)$, fcc - äquivalente Plätze

X^- : $\pm(d, 0, 0; 0, d, 0; 0, 0, d)$, fcc - äquivalente Plätze

Der Halogenparameter d (Abstand $M-X=u$ /Gitterkonstante a_0) variiert je

nach Art des molekularen Aufbaus.

Die Struktur der Hexahalogenometallate unterscheidet sich von derjenigen der Perowskite (Raumgruppe O_h^1 in der Hochtemperaturphase) dadurch, daß jeweils nur jeder zweite Alkaliuntergitterwürfel von einem $[MX_6]^{2-}$ -Oktaeder besetzt ist (s. Abb. 1(b)).

2.3. Mögliche Tieftemperaturstrukturen

Abweichungen von der kubischen Struktur bei tiefen Temperaturen hängen kristallographisch von den Abständen und den Ionenradien der Bausteine ab. Eine Variation der $[MX_6]^{2-}$ - und der A^+ - Bausteine und damit eine Variation der Ionenradien innerhalb des Gitters wird sich als Kriterium herausstellen, ob die kubische Struktur stabil sein wird, oder ob sich niedersymmetrischere Phasen bei Temperaturerniedrigung einstellen können. Es wird sich außerdem ergeben, daß eine Drehung der $[MX_6]^{2-}$ - Oktaeder aus der kubischen Gleichgewichtslage heraus der verantwortliche Mechanismus für eine Phasenänderung ist.

Betrachtet man nach Brown [2] ein einfaches sterisches Modell, bei dem die Ionen als starre Kugeln angenommen werden, so erhält man folgende Bedingungen für die molekularen Abstände:

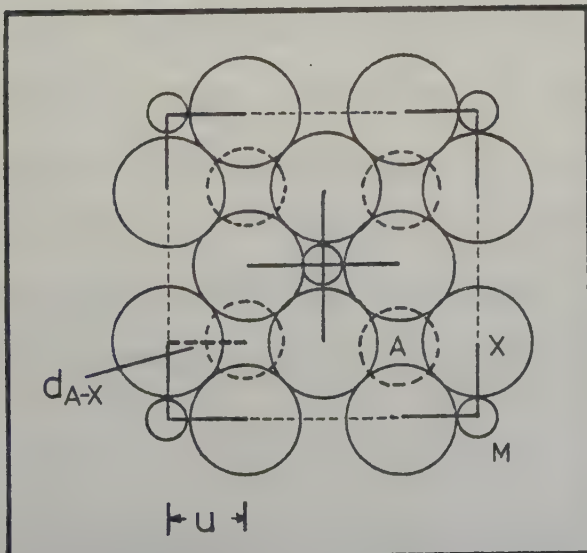


Abb. 2 : Blick auf eine (001)-Fläche
M und X Ionen liegen in dieser Fläche, die A - Ionen besetzen die $(1/4, 1/4, 1/4)$ - Plätze oberhalb dieser Ebene

Die Distanz $u = d \cdot a_0$ = Abstand M-X läßt sich schreiben:

$$u = r_M + r_X = a_0/2 - \sqrt{2} r_X \quad (1)$$

mit r_α = Radius des Ions $\alpha = X, M, A$.

Dabei wird vorausgesetzt, daß sich einerseits die Metall- und Halogenionen innerhalb eines Oktaeders und andererseits die Halogenionen benachbarter Oktaeder gemäß einer dichten Kugelpackung berühren.

Für den Radius, der für die A - Kationen maximal zur Verfügung steht, erhält man :

$$r_{Amax} = d_{A-X} - r_X = (\sqrt{2}/4) a_0 \quad (2)$$

Eine kubische Struktur ist nach diesem Modell nur dann möglich, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind :

$$u \leq r_M + r_X = a_0/2 - \sqrt{2} r_X \quad (3a)$$

$$r_A \leq (\sqrt{2}/4) a_0 - r_X \quad (3b)$$

Die Ungleichungen (3a) und (3b) beinhalten den Maximalwert für den Radius des Kations, d.h. den Radius des für das Kation maximal zur Verfügung stehenden Raumes. Falls der wahre Radius kleiner ist als der maximale Radius r_{Amax} , ist es sinnvoll, ein Radiusverhältnis

$R_A = r_{Aeff}/r_{Amax}$ einzuführen. Ein Vergleich dieses Verhältnisses für einige A_2MX_6 - Verbindungen bei Raumtemperatur liefert eine qualitative Stabilitätsbedingung bezüglich der Struktur:

Empirisch findet man aus Tab.(4), daß diejenigen Verbindungen mit einem Radiusverhältnis des Kations $R_A < 0,89$ bei Raumtemperatur eine nicht-kubische Struktur besitzen. Kristalle, deren Verhältnis im Bereich zwischen 0,89 und 0,98 liegt ($0,89 \leq R_A \leq 0,98$), sind zwar kubisch bei Zimmertemperatur, ändern aber ihre Struktur bei tiefen Temperaturen.

Ionenradien	(nm)	maximal mögliche Raumradien der Kationen für	
		MX_6^{--}	r_{Amax} (nm)
K^+	0,145	$TeCl_6^{--}$	0,163
NH_4^+	0,156	$SeCl_6^{--}$	0,154
Rb^+	0,160	$SnCl_6^{--}$	0,158
Cs^+	0,169	$PtCl_6^{--}$	0,148
		$TeBr_6^{--}$	0,174
F^-	0,136	$SeBr_6^{--}$	0,156
Cl^-	0,198	$SnBr_6^{--}$	0,168
Br^-	0,210	SnI_6^{--}	0,182
I^-	0,230		

Tab.(3): Ionenradien und maximal mögliche Raumradien der Kationen für einige A_2MX_6 - Verbindungen nach [2]

A_2MX_6	Radiusverhältnis R_A	Struktur
K_2TeBr_6	0,83	m bei 293 K
K_2SnBr_6	0,86	t bei 293 K c über 399 K
Rb_2SnI_6	0,88	c bei 293 K
K_2TeCl_6	0,89	m bei 293 K
$(NH_4)_2TeBr_6$	0,90	c über 214 K
K_2SnCl_6	0,92	c über 262 K
K_2SeBr_6	0,93	c über 240 K
K_2PtCl_6	0,98	c

Tab.(4): Radienverhältnisse R_A und Strukturen einiger A_2MX_6 - Verbindungen nach [2]

Falls außerdem das Radiusverhältnis oberhalb 0,98 ($R_A > 0,98$) liegt, scheinen die Kristalle ihre kubische Struktur bis zu sehr tiefen Temperaturen hin zu behalten.

Daraus läßt sich schließen, daß bei zunehmenden Radiusverhältnis R_A , d.h. bei zunehmendem effektiven Radius des Kations, sich die Phasenumwandlungen zu tieferen Temperaturen hin verschieben bei gleicher Anionenkonfiguration.

Andererseits würde nach Gleichung (3a) eine Vergrößerung der Metallionenradien oder der Halogenionenradien bei gleichbleibendem Kationen-

radius die Phasenumwandlungstemperatur nach oben schieben.

Dieses Ergebnis erhält man auch qualitativ aus dem betrachteten sterischen Modell:

- 1) Falls $r_{\text{Aeff}} = r_{\text{Amax}}$ ($R_A = 1$), dann berühren sich die als starr angenommenen Ionenkugeln, so daß bei Temperaturerniedrigung die kubische Struktur beibehalten wird.
- 2) Wenn $r_{\text{Aeff}} < r_{\text{Amax}}$ ($R_A < 1$), treten die Alkaliionen nicht in Kontakt mit den Halogenionen des $[\text{MX}_6]^{2-}$ -Oktaeders; bei Temperaturerniedrigung, d.h. bei einer Kontraktion des Gitters, können die $[\text{MX}_6]^{2-}$ -Oktaeder sich in eine neue Gleichgewichtslage drehen, bis sie die Alkaliionen berühren; diese Drehung in eine neue Gleichgewichtslage erniedrigt die kubische Symmetrie.

Dieses einfache sterische Modell deutet schon darauf hin, daß die Verschiebung der $[\text{MX}_6]^{2-}$ -Oktaeder, hervorgerufen durch die Drehung in eine neue Gleichgewichtslage, die Phasenumwandlungen induziert; dynamisch führt diese Drehung in eine neue Gleichgewichtslage zu einer Kondensation der $[\text{MX}_6]^{2-}$ -Rotationsmode bei der kritischen Temperatur T_c .

Berechnungen der Ligandenfeldstabilisierungsenergien (LFSE) bezüglich der $[\text{MX}_6]^{2-}$ -Oktaeder von Rössler et al. [3] bestätigen diese Vermutungen. Die LFSE erlaubt eine Abschätzung, wie sich die Umwandlungstemperaturen bei Variation der Metallatome oder der Halogenliganden in den $[\text{MX}_6]^{2-}$ -Oktaederkomplexen bei gleichbleibender Kationenkonfiguration verhalten. Die Phasenübergangspunkte können von der d-Elektronenkonfiguration des zentralen Metallatoms abhängen, die sich mit der LFSE beschreiben läßt.

Die LFSE ist ein Maß für die Differenz der Besetzungszahlen der d-Elektronen in den höherenergetischen e_g - und den niederenergetischen t_{2g} -Zuständen, die durch das Kristallfeld der Halogenliganden in oktaedrischer Umgebung erzeugt werden [3]:

$$\text{LFSE } [D_q] \propto 6 n_{e_g} - 4 n_{t_{2g}} \quad (4)$$

mit n = Anzahl der d - Elektronen im jeweiligen Zustand.

Die D_q - Werte geben an, wie stark eine symmetrische Oktaederanordnung der Halogenliganden um das zentrale Metallatom favorisiert wird.

In Abb. 3 sind die Umwandlungstemperaturen gegenüber der LFSE für einige Hexahalogenometallate angegeben. Die Punkte in der Abbildung kennzeichnen die kritischen Temperaturen bei Symmetrierniedrigung der kubischen Hochtemperaturphase.

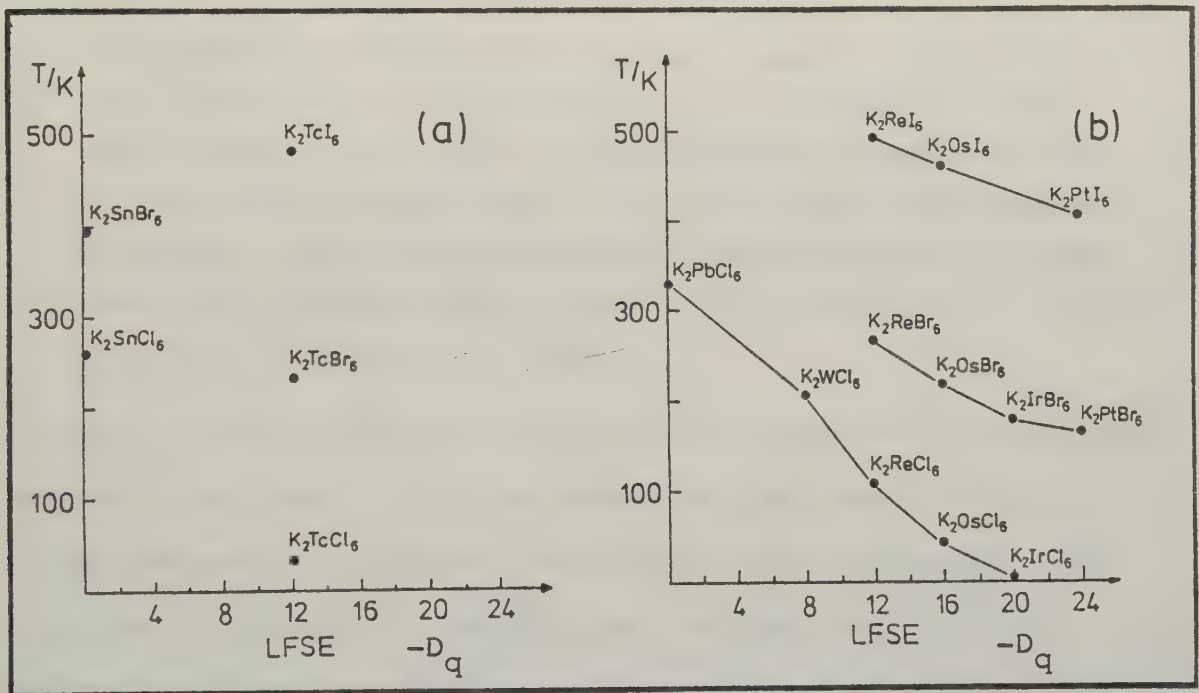


Abb. 3 : Phasenumwandlungstemperaturen einiger Hexahalogenometallate als Funktion der Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE) nach [3]

(a) M - Ionen aus der 4d - Serie außer Sn

(b) M - Ionen aus der 5d - Serie

Hohe negative Werte von D_q deuten auf eine hohe Stabilität der Oktaeder hin, was zu tiefen Umwandlungstemperaturen bei gleichbleibender Halogenliganden- und Kationen - Konfiguration führt (s. Abb. 3).

Aus dieser Abbildung lassen sich übereinstimmend mit den Ergebnissen aus dem behandelten sterischen Modell qualitativ folgende Regeln bezüglich der möglichen Phasenumwandlungen und deren kritischen Temperaturen aufstellen:

1. Variiert man die Kationen bei gleichen Metallionen und Halogenliganden, so führt eine Vergrößerung des Kationenradius zu einer Abnahme der Umwandlungstemperatur.
2. Ersetzt man die Halogenliganden durch solche mit größerem Radius, so erhöht sich die Übergangstemperatur.
3. Ein Austausch der Metallionen innerhalb einer d - Serie führt zu einer Abnahme der kritischen Temperatur bei zunehmender LFSE. Auch in diesem Fall scheint eine Vergrößerung des Metallionenradius nach dem sterischen Modell eine höhere Umwandlungstemperatur zu bewirken. Metallionen aus der 4d - Serie verursachen offenbar eine tiefere Übergangstemperatur als diejenigen aus der 5d - Serie. bei gleichen Liganden und Kationen.

In Tab.(5) sind die Strukturen einiger Hexahalogenometallate bei Raumtemperatur angegeben; falls eine Umwandlung stattfindet, sind die kritischen Temperaturen zusätzlich aufgeführt. Diese Temperaturen sind teilweise mit Hilfe der differentiellen Thermoanalyse (DTA) von Rössler et al. bestimmt oder aus der Literatur entnommen worden [3].

A =	K ⁺	NH ₄ ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
A ₂ GeCl ₆	c	-	c	c
A ₂ SeBr ₆	c (240, 221, 209)	c	-	c
A ₂ SeCl ₆	c	c	c	c
A ₂ TiCl ₆	c	c	c	c
A ₂ TiBr ₆	c	c	c	c
A ₂ MnCl ₆	c	c	c	c
A ₂ SnCl ₆	c (262, 255)	c (<77)	c (<77)	c
A ₂ SnBr ₆	c (399, 375)	c (145, 124)	c (77)	c
A ₂ SnI ₆	-	-	c	c
A ₂ SbBr ₆	-	t	t	-
A ₂ TeCl ₆	m (339, 332)	c (<77)	c	c
A ₂ TeBr ₆	m (434, 405)	c (214, 194)	c (<77)	c
A ₂ TeI ₆	tr	t	t (328, 255, 233)	c
A ₂ ZrCl ₆	nc	-	c	c
A ₂ NbCl ₆	c	c	c	c
A ₂ NbBr ₆	t	-	c	c
A ₂ NbI ₆	-	-	c	c
A ₂ MoCl ₆	c	-	c	c
A ₂ MoBr ₆	t	-	c	c
A ₂ TcCl ₆	c (34, 7)	-	c	-
A ₂ TcBr ₆	c (236)	-	c	-
A ₂ TcI ₆	o (480)	-	c	-
A ₂ RuCl ₆	c (20)	c	-	c
A ₂ RhCl ₆	c	-	-	c
A ₂ PdCl ₆	c	c	c	c
A ₂ PdBr ₆	c	c	c	c

A =	K ⁺	NH ₄ ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
A ₂ PbCl ₆	m (333)	c (240)	c	c
A ₂ PoCl ₆	-	c	-	c
A ₂ PoBr ₆	-	c	-	c
A ₂ CeCl ₆	-	-	-	h
A ₂ TaCl ₆	t oder c	-	c	c
A ₂ WCl ₆	c (205)	c	c (<77)	c
A ₂ WBr ₆	t	-	c	c
A ₂ ReCl ₆	c (111, 103, 76, 11)	-	c	c
A ₂ ReBr ₆	c (269, 257, 246, 225, 15)	c	c	c
A ₂ ReI ₆	o (493, 486, 439, 403)	nc (318)	c	c
A ₂ OsCl ₆	c (45)	c	-	c
A ₂ OsBr ₆	c (218)	c	-	c
A ₂ OsI ₆	c (467)	-	-	-
A ₂ IrCl ₆	c (3, 05)	c (2, 15)	c	c
A ₂ IrBr ₆	c (182, 13)	-	c	-
A ₂ PtCl ₆	c	c	c	c
A ₂ PtBr ₆	c (169, 143, 137, 105, 78)	c (59)	c	c
A ₂ PtI ₆	o (409)	c (77-195)	t oder c	t

Es bedeutet:

c = kubisch	tr = triklin
t = tetragonal	h = hexagonal
o = orthorhombisch	nc = nicht kubisch
m = monoklin	

Tab.(5) : Strukturen und Phasenumwandlungstemperaturen einiger A₂MX₆- Verbindungen bei Raumtemperatur; kritische Temperaturen in Klammern

3. MOLEKÜLSCHWINGUNGEN VON A_2MX_6 - KOMPONENTEN IN DER KUBISCHEN HOCHTEMPERATURPHASE

Da in den folgenden Kapiteln oft auf die Schwingungen der einzelnen Gitterbausteine Bezug genommen wird, soll in diesem Abschnitt eine kurze Abhandlung über die möglichen Normalschwingungen der molekularen Bausteine gegeben werden.

Diese Phononen, die der Quantisierung der Normalschwingungen entsprechen, spielen eine wichtige Rolle bei strukturellen Umwandlungen, weil eine Änderung der Struktur oft durch das Weichwerden einer solchen Schwingung in der Nähe der Umwandlungstemperatur verursacht wird.

Die meisten A_2MX_6 - Verbindungen bilden in der Hochtemperaturphase ein kubisch - flächenzentriertes Raumgitter mit der Raumgruppe O_h^5 (Fm3m). Die primitive Elementarzelle wird aufgespannt durch die primitiven Translationen:

$$\underline{A} = a_0/2 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (5)$$

mit dem Volumen $V = \det \underline{A} = a_0^3/4$.

Die Lagen aller Gitterpunkte sind gegeben durch:

$$\vec{R}_{\mu}^{\vec{m}} = A \vec{m} + \vec{R}_{\mu} \quad (6)$$

mit $\vec{m}$ = Translationsvektor und $\vec{R}$ = Ortsvektor zum μ - ten Atom.

Im Falle der A_2MX_6 - Verbindungen erhält man für die kubische Hochtemperaturphase:

$$\begin{aligned} \vec{R}_{A1} &= a_0/4 (1,1,1) ; \quad \vec{R}_{A2} = - a_0/4 (1,1,1) \\ \vec{R}_M &= (0,0,0) \\ \vec{R}_{X1,X2} &= \pm d (1,0,0) ; \quad \vec{R}_{X3,X4} = \pm d (0,1,0) ; \quad \vec{R}_{X5,X6} = \pm d (0,0,1) \end{aligned}$$

In dieser Zelle befindet sich eine Formeleinheit als Basis, d.h. ein Komplex A_2MX_6 ; die Anzahl der Atome ist also gleich neun.

Abb. 4 zeigt die primitiven Elementarzellen im reellen und im reziproken Raum.

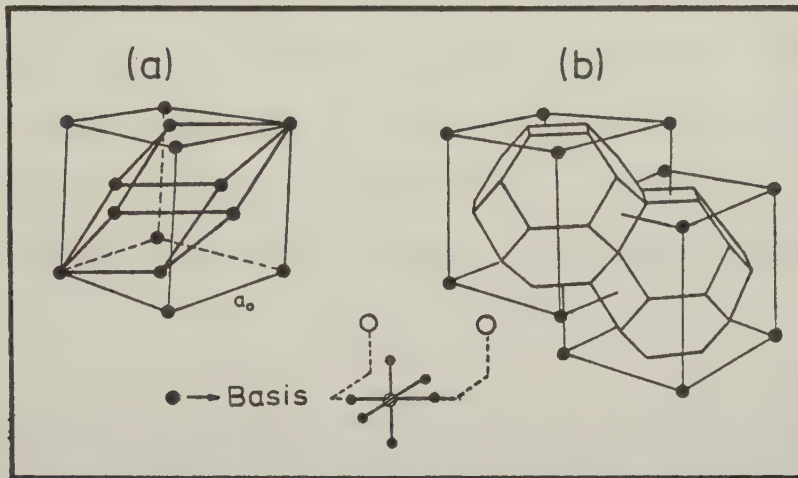


Abb. 4 : Elementarzellen und primitive Einheitszellen

(a) im reellen Raum

(b) im reziproken Raum

Die Elementarzelle des reellen Gitters im reziproken Raum ist innenzen- triert; die Brillouinzone ist in Abb. 4 (b) dargestellt.

Die Anzahl der Gitterbausteine in der Wigner - Seitz - Zelle ist maß- geblich für die Anzahl der möglichen Gitterschwingungen. Befinden sich p Atome in dieser primitiven Elementarzelle, so erhält man im allgemeinen $3p$ Äste in der Phononendispersionsrelation $\omega_\sigma = \omega_\sigma(\vec{q})$; $\sigma = 1, \dots, 3p$.

Man unterscheidet dabei drei akustische Schwingungen, die z.B. die langwelligen Anregungen ($\vec{q} \rightarrow 0$) über viele Elementarzellen beschreiben, von $3p - 3$ höherenergetischen optischen Moden, die die Schwingungen der Moleküle oder Molekülgruppen in einer Elementarzelle beinhalten.

Im Falle von A_2MX_6 - Verbindungen in der kubischen Hochtemperaturphase

ergeben sich:

3 akustische Zweige (1 longitudinaler und 2 transversale)

24 optische Zweige

Diese Normalschwingungen lassen sich nach den irreduziblen Darstellungen gemäß der Gruppentheorie klassifizieren [5,6,13]. Für den Γ - Punkt der Brillouinzone ($\vec{q} = 0$) erhält man aus dem semidirekten Produkt $O_h^5 = O_h \wedge T^{fcc}$ ($T \equiv$ Translationsgruppe des fcc - Gitters) die kleine (Punkt-) Gruppe O_h mit den reinen Rotationen und Spiegelungen ($T \equiv 0$).

Die Darstellungen in Tab.(6) beziehen sich auf den Γ - Punkt der Brillouinzone.

O_h	Translation	Rotation	Vibration	akustische	total
ΓA_{1g}	0	0	1	0	1
ΓA_{2g}	0	0	0	0	0
ΓE_g	0	0	1	0	1
ΓT_{1g}	0	1	0	0	1
ΓT_{2g}	1	0	1	0	2
ΓA_{1u}	0	0	0	0	0
ΓA_{2u}	0	0	0	0	0
ΓE_u	0	0	0	0	0
ΓT_{1u}	1	0	2	1	4
ΓT_{2u}	0	0	1	0	1

Tab.(6): Anzahl der Normalschwingungen am Γ - Punkt ($\vec{q} = 0$) der Brillouinzone für A_2MX_6 - Verbindungen mit kubischer Hochtemperaturstruktur

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß A eine eindimensionale, E eine zweidimensionale und T eine dreidimensionale Darstellung bezeichnet, erhält man aus Tab.(6) insgesamt 27 mögliche Schwingungen.

Im Falle der A_2MX_6 - Verbindungen verteilen sich die Schwingungstypen jeweils auf die $[MX_6]^{2-}$ - Oktaederkomplexe (interne Vibrationen und Rotation) und auf das A - Untergitter (externe (Gitter-)Schwingungen).

Für den Γ - Punkt ($\vec{q} = 0, 0_h$) erhält man :

- 21 optische Moden der $[MX_6]^{2-}$ - Oktaeder

A_{1g} , E_g , T_{2g} , 3 T_{1u} , T_{2u} , T_{1g}

davon

15 reine interne Oktaedermoden A_{1g} , E_g , T_{2g} , 2 T_{1u} , T_{2u}

+ 1 Rotationsmode T_{1g}

+ 1 Translationsmode T_{1u}

- 1 externe optische Mode T_{2g}

- 1 akustische Mode T_{1u}

Abb. 5 gibt die optischen Moden der einzelnen Bausteine mit den dazugehörigen Eigenvektoren am Γ - Punkt der Brillouinzone an [4].

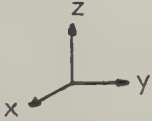
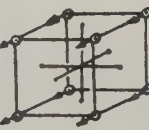
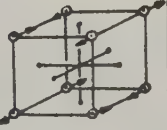
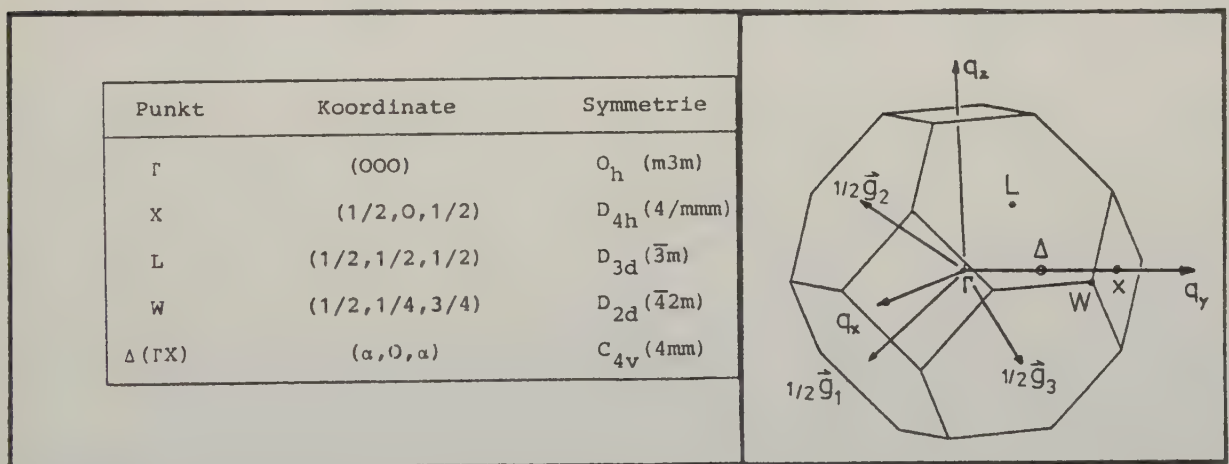
	Mode A_{1g}	E_g		T_{1g}	T_{1u}	T_{2g}	T_{2u}
M ○							
A ●							
X ●							
							

Abb. 5 : Optische Normalmoden und Eigenvektoren für A_2MX_6 - Verbindungen in der kubischen Hochtemperaturphase

Zu den angegebenen dreidimensionalen Darstellungen in Abb. 5 erhält man die fehlenden orthogonalen Lösungen bezüglich der Eigenvektoren durch eine dreizählige Drehung der Bilder um die $[111]$ - Achse.

Nach der Landau - Theorie [7] über strukturelle Phasenumwandlungen braucht man bei einer möglichen Symmetrieänderung nur die relativ kleine Zahl der irreduziblen Darstellungen der Gruppe O_h betrachten, für die die Gruppe des Wellenvektors $\vec{q}$ einen zentralen Punkt, d.h. ein Inversionszentrum, enthält. Diese Symmetrie können nur solche $\vec{q}$ - Vektoren besitzen, die bestimmte Ausnahmelagen im reziproken Gitter einnehmen, z.B. alle Randpunkte der Brillouinzone in die kubischen Richtungen.

Tab.(7) zeigt einige dieser ausgezeichneten Punkte mit ihrer Punktsymmetrie.



Tab.(7) : Ausgezeichnete Punkte in der Brillouinzone des fcc - Gitters mit Punktsymmetrie und Punktkoordinaten; $\vec{g}_1$, $\vec{g}_2$ und $\vec{g}_3$ sind die reziproken Einheitsvektoren

Da insbesondere die Rotationsphononen am X - Punkt der Brillouinzone

die Phasenumwandlungen mancher A_2MX_6 - Verbindungen induzieren, soll die Ausreduktion der Γ - Punkt - Moden nach X kurz behandelt werden. Bei einer X - Punkt - Kondensation verdoppelt sich das Volumen der primitiven Elementarzelle (vgl. auch Kap. 5), was mit einer Abnahme der Symmetrietransformationen um den Faktor zwei verbunden ist. Die Ausreduktion wird von der Punktgruppe O_h in die Punktgruppe D_{4h} durchgeführt (kleine Gruppe von $\vec{q}_X$ ist D_{4h} gemäß Tab.(7)). Die Entartung der mehrdimensionalen Schwingungen wird dabei teilweise aufgehoben. Aus Gruppentafeln [5,6] entnimmt man folgende Kompatibilitätsbedingungen für die kleinen Darstellungen:

Γ - Punkt (O_h)	X - Punkt (D_{4h})
$\Gamma A_{1g} (\Gamma^{1+}, \nu_1)$	$X A_{1g} (X^{1+})$
$\Gamma E_g (\Gamma^{3+}, \nu_2)$	$X A_{1g} (X^{1+})$ $X B_{1g} (X^{2+})$
$\Gamma T_{1g} (\Gamma^{4+})$	$X A_{2g} (X^{4+})$ $X E_g (X^{5+})$
$\Gamma T_{2g} (\Gamma^{5+}, \nu_5)$	$X B_{2g} (X^{3+})$ $X E_g (X^{5+})$
$\Gamma T_{1u} (\Gamma^{4-}, \nu_3, \nu_4)$	$X A_{2u} (X^{4-}, X^{4-})$ $X E_u (X^{5-}, X^{5-})$
$\Gamma T_{2u} (\Gamma^{5-}, \nu_6)$	$X B_{2u} (X^{3-})$ $X E_u (X^{5-})$

Tab.(8) : Kompatibilitätsbedingungen für Γ - Punkt- und X - Punkt- Darstellungen des fcc - Gitters

Die in Klammern angegebenen Symbole (Tab.(8)) sind äquivalent den in dieser Arbeit benutzten Schönfliess - Symbolen und werden in der

Literatur ebenfalls oft verwendet.

Abb. 6 zeigt ein qualitatives Dispersionsschema für die Moden aus Tab.(8) vom Γ - Punkt in Richtung X - Punkt. Nicht berücksichtigt ist die Translationsmode.

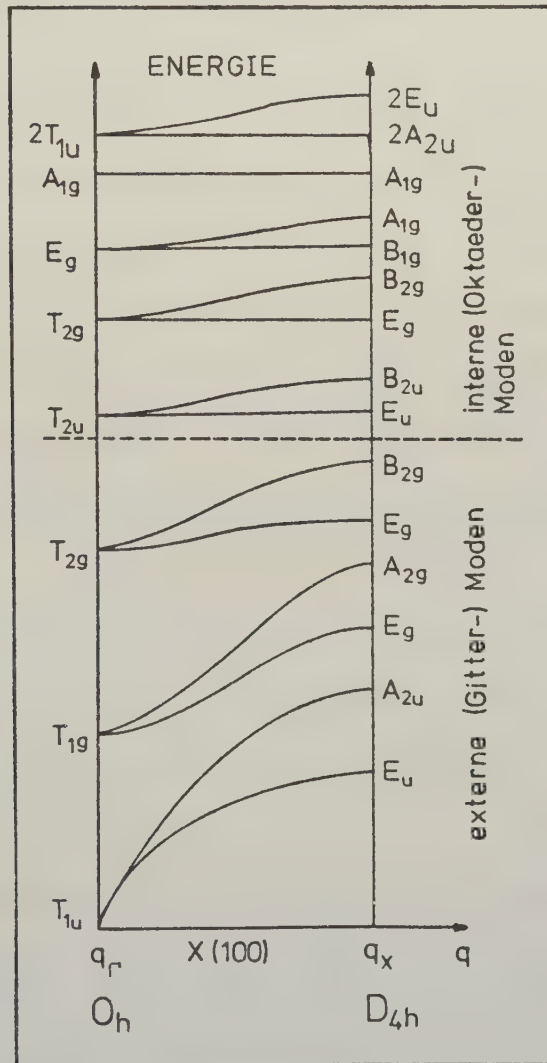


Abb. 6 : Qualitatives Dispersionsschema für die Schwingungen der Bausteine von A_2MX_6 - Verbindungen in der kubischen Hochtemperaturphase

Eine detaillierte mathematische Beschreibung der Kompatibilitätsbedingungen ist von O'Leary und Wheeler [13] durchgeführt worden; die Ergebnisse sind in diesem Kapitel zusammengefaßt dargestellt.

4. QUANTITATIVE ANALYSE DER MÖGLICHEN STRUKTUREN IN DER ZWISCHENPHASE VON K_2SnCl_6 UND K_2ReCl_6

4.1 Symmetrieanalyse bei Kondensation der $[MX_6]^{2-}$ -Oktaeder-rotationsmode in der Hochtemperaturphase

Ausgehend von dem experimentellen Resultat, daß die strukturellen Phasenumwandlungen in den Hexahalogometallaten K_2SnCl_6 und K_2ReCl_6 von der Kondensation der $[MX_6]^{2-}$ -Rotationsschwingungen induziert werden (s. Kap. 5), sollen nun die Raumgruppen der niedersymmetrischen Phase unterhalb der kritischen Temperatur T_{c1} (Umwandlungstemperatur von der kubischen Hochtemperaturphase in eine Struktur mit niedrigerer Symmetrie) mit Hilfe von gruppentheoretischen Methoden ermittelt werden.

Unter der Annahme, daß diese strukturellen Umwandlungen displaziven Charakter aufweisen, werden bei der gruppentheoretischen Analyse nur solche Raumgruppen G_v berücksichtigt, die Untergruppen der Hochtemperaturstruktur $O_h^5 (G_o)$ darstellen.

Die Rotationsschwingung der $[MX_6]^{2-}$ -Oktaeder wird durch die lokalen Normalkoordinaten $\vec{Q}(l) = (Q_x(l), Q_y(l), Q_z(l))$ (s. Abb. 7) beschrieben.

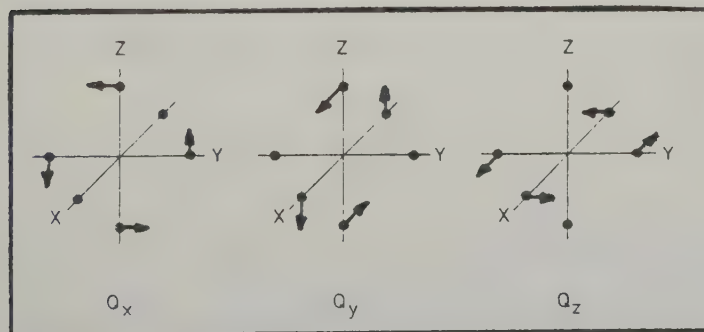


Abb. 7 :
Lokale Normalkoordinaten Q_x, Q_y, Q_z der $[MX_6]^{2-}$ -Rotationsschwingung

Die linearen Verschiebungen $Q_\alpha(l)$, $\alpha = x, y, z$, stellen in erster Näherung die Drehung der $[MX_6]^{2-}$ -Oktaeder am Gitterpunkt l um eine

der kubischen Achsen $\alpha = x, y, z$ dar. Die lokalen Normalkoordinaten $\vec{Q}(l)$ besitzen die Eigenschaft, daß sie sich gemäß einer Zeile γ der irreduziblen Darstellung T_{1g} der kubischen Punktgruppe O_h am Gitterplatz l transformieren. Im folgenden wird angenommen, daß der Phasenübergang bei T_{c1} sowohl bei K_2SnCl_6 als auch bei K_2ReCl_6 mit einer irreduziblen Darstellung von O_h^5 verknüpft ist. Die Basisfunktionen dieser irreduziblen Darstellung sind durch die Fourierkomponenten $Q_\alpha(\vec{q})$ gegeben. Der Zusammenhang mit den lokalen Normalkoordinaten $Q_\alpha(l)$ wird durch die Relation

$$Q_\alpha(l) = Q_\alpha(\vec{q}) e^{i \vec{q} \cdot \vec{R}_l} \quad (7)$$

realisiert. Die thermischen Erwartungswerte dieser Fourierkomponenten $\langle Q_\alpha(\vec{q}) \rangle$ bezeichnet man als die Ordnungsparameterkomponenten. Der lokale thermische Erwartungswert der Rotationsmode $\langle Q_\alpha(l) \rangle$, der die Symmetrie der Zwischenphase bestimmt, ist gemäß Gl.(7) mit dem Ordnungsparameter $\langle Q_\alpha(\vec{q}) \rangle$

$$\langle Q_\alpha(l) \rangle = \langle Q_\alpha(\vec{q}) \rangle e^{i \vec{q} \cdot \vec{R}_l} \quad (8)$$

gegeben.

Für einen vorgegebenen Wellenvektor $\vec{q}$ erhält man die verschiedenen Darstellungen der Raumgruppe O_h^5 auf folgende Weise:

Die symmorphe Raumgruppe O_h^5 läßt sich als semidirektes Produkt

$$O_h^5 = O_h \wedge T^{fcc} \quad (9)$$

darstellen. Deshalb kann die Zerlegung nach linken Nebenklassen wie folgt geschrieben werden ($G^{\vec{q}}$ ist die Raumgruppe des Wellenvektors $\vec{q}$) :

$$G^{\vec{q}} = \sum_S (S|0) T^{fcc} \quad (10)$$

mit $S \in$ Punktgruppe von $\vec{q}$, die einen vorgegebenen Wellenvektor $\vec{q}$ invariant lassen: $S \cdot \vec{q} = \vec{q} + 2 \pi \vec{g}$ ($\vec{g}$ = reziproker Gittervektor).

Die Elemente S bilden also eine Teilmenge von O_h : $\{S\} \subset O_h$.

Die kleinen Darstellungen der Raumgruppe des Wellenvektors $\vec{q}$ erhält man aus der Beziehung:

$$\Gamma_{\vec{q}}^{\vec{q}}(S|\vec{t}) = e^{-i \vec{q} \cdot \vec{t}} D_p(S) ; \vec{t} \in T^{\text{fcc}} \quad (11)$$

$D_p(S)$ sind die Transformationsmatrizen der irreduziblen Darstellung p der Punktgruppe von $\vec{q}$. Zu den irreduziblen Darstellungen der Raumgruppe gelangt man, indem man das Transformationsverhalten der Basisfunktionen der kleinen Raumgruppe untersucht unter der Wirkung der Elemente der Punktgruppe, die nicht zur Gruppe von $\vec{q}$ gehören. Diese Elemente, die den Stern von $\vec{q}$ erzeugen, transformieren die Basisfunktionen mit nicht äquivalenten $\vec{q}$ - Vektoren ineinander, d.h. sie geben Anlaß zur irreduziblen Darstellung der Raumgruppe.

Fall A : Rotationsmode kondensiert am Γ - Punkt, d.h. gleichphasige Rotationsschwingung an jedem Gitterpunkt

Für den Γ - Punkt erhält man aus Gl.(8)

$$\langle Q_{\alpha}(1) \rangle = \langle Q_{\alpha}(\vec{q} = 0) \rangle = (Q_1, Q_2, Q_3) \quad (12)$$

Für jedes Element $g = S \in O_h$ gilt die Transformationseigenschaft:

$$S \cdot \vec{Q} = \underline{M}(S) \cdot \vec{Q} \quad (13)$$

Die Matrizen $\{\underline{M}(S)\}$ bilden den Satz der irreduziblen Transformationen der Darstellung T_{1g} von O_h mit dem Basisvektor (Q_1, Q_2, Q_3) .

Der Darstellungsraum $\Omega^{\Gamma T_{1g}}$ wird aufgespannt durch die Vektoren:

$$\Omega^{\Gamma T_{1g}} : \vec{Q} = A_1 \hat{Q}_1 + A_2 \hat{Q}_2 + A_3 \hat{Q}_3 \quad (14)$$

Eine Verschiebung der Oktaeder aus ihrer kubischen Gleichgewichtslage läßt sich also durch das Zahlentripel (A_1, A_2, A_3) beschreiben. Man erhält folgende Möglichkeiten für (A_1, A_2, A_3) :

$$A_1 \neq A_2 \neq A_3 \neq 0 \quad \text{allgemeinster Fall} \quad (15a)$$

$$A_1 = A_2 = 0 \neq A_3 \quad (15b)$$

$$A_1 = A_2 \neq 0 = A_3 \quad (15c)$$

$$A_1 \neq A_2 \neq 0 = A_3 \quad (15d)$$

$$A_1 = A_2 = A_3 \neq 0 \quad (15e)$$

$$A_1 = A_2 \neq A_3 \neq 0 \quad (15f)$$

Um die möglichen Raumgruppen zu finden, die aus der Drehung der Oktaeder in eine neue Gleichgewichtsposition gemäß den Fällen (15a) bis (15f) entstehen, sucht man nun diejenigen Elemente $S \in O_h$, die in jedem einzelnen Fall die $\vec{Q}$ - Vektoren der Gleichungen (15a) bis (15f) invariant lassen. Dazu müssen die irreduziblen Matrizen $D_{T_1g}(S)$ der irreduziblen Darstellung T_{1g} berechnet werden. Nach Gl.(11) ergibt sich für den Γ - Punkt:

$$\Gamma T_{1g} [(S|\vec{t})] = D_{T_{1g}}(S) \quad (16)$$

Die Transformationsmatrizen $D_{T_{1g}}(S)$ sind dem Anhang zu entnehmen [5]. Um die Raumgruppe mit der niedrigsten Symmetrie zu erhalten, bestimmt man zu Beginn diejenigen Raumgruppenelemente $g \in O_h^5$, die einen beliebigen Vektor $\vec{Q}$ ($A_1 \neq A_2 \neq A_3 \neq 0$) im Darstellungsraum $\Omega^{T_{1g}}$ invariant lassen. Im nächsten Schritt untersucht man einen anderen Vektor $\vec{Q}$ gemäß den Fällen (15b) bis (15f) auf seine Invarianz bezüglich der Transformationen von T_{1g} und wird zusätzliche Deckoperationen $(S|\vec{t})$ finden, die eine Raumgruppe mit höherer Symmetrie als diejenige des allgemeinsten Falls (15a) aufspannen. Die gleiche Vorschrift wird auf alle Fälle

(15b) bis (15f) angewendet, und man erhält auf diese Weise alle möglichen Raumgruppen G_v der Struktur unterhalb der kritischen Temperatur T_{c1} , die noch Untergruppen von O_h^5 sind ($G_v \subset O_h^5$).

Bei der Durchführung dieser Analyse taucht jedoch die Schwierigkeit auf, daß die Lage der Elementarzellen der möglichen Tieftemperaturstrukturen nicht unbedingt mit derjenigen der kubischen Phase übereinstimmt, so daß eine unmittelbare Identifikation der Raumgruppen in manchen Fällen nicht möglich ist. Um diese Problematik zu vereinfachen, denkt man sich das fcc - Gitter der Hochtemperaturphase in vier einfach - kubische (sc) Gitter zerlegt. Das fcc - Gitter ist dann folgendermaßen aufgebaut:

Ein sc - Gitter wird so gelegt, daß die Gitterpunkte durch die Vorschrift

$$\vec{R}_1 = a_0 (0,0,0) + \vec{t}' \quad \vec{t}' \in T^{sc}$$

gegeben sind. Die Gitterpunkte aller sc - Gitter ergeben sich dann zu:

$$\vec{R} = a_0 [(0,0,0) + 1/2(0,1,1) + 1/2(1,0,1) + 1/2(1,1,0)] + \vec{t}' \quad (17)$$

Die Deckoperationen dieses Gitters lauten:

$$G_0 = \{ (g|\vec{t}'), (g|\vec{v}_\alpha + \vec{t}') \} \quad \alpha = x, y, z \quad (17)$$

mit $g \in O$ und $\vec{v}_x = a_0/2 (0,1,1)$, $\vec{v}_y = a_0/2 (1,0,1)$ und $\vec{v}_z = a_0/2 (1,1,0)$.

Die Punktgruppe O_h wird dabei zerlegt in $O_h = O \times I$.

Wendet man das oben beschriebene Verfahren für einen beliebigen Vektor $\vec{Q}$ ($A_1 \neq A_2 \neq A_3 \neq 0$) an, so erhält man den sogenannten Kern K (Raumgruppe mit der niedrigsten Symmetrie):

$$K = \{ (E|\vec{t}'), (I|\vec{t}'), (E|\vec{v}_\alpha + \vec{t}'), (I|\vec{v}_\alpha + \vec{t}') \} \quad (18)$$

Die Punktgruppe mit der niedrigsten Symmetrie enthält nur die Einheit E

und die Inversion I als Gruppenelemente. Die einzige in Frage kommende, dazu isomorphe Raumgruppe ist $C_i^1 (P\bar{1})$ mit dem primitiven Translationsvektor $\vec{t}_0' = n_1 \vec{v}_x + n_2 \vec{v}_y + n_3 \vec{v}_z$, so daß der Kern K sich ergibt zu:

$$K = \{(E|0), (I|0)\} \equiv G_1 \quad (19)$$

Setzt man nun für den Vektor $\vec{Q}$ den Fall $A_1 = A_2 = A_3 \neq 0$ an, so erhält man die Raumgruppe G_1 mit den Symmetrieelementen:

$$G_2 = \{ (E|\vec{t}'), (I|\vec{t}'), (S_{61}^\pm|\vec{t}'), (E|\vec{v}_\alpha + \vec{t}'), (I|\vec{v}_\alpha + \vec{t}'), (S_{61}|\vec{v}_\alpha + \vec{t}'), (C_{31}^\pm|\vec{v}_\alpha + \vec{t}') \} \quad (20)$$

Diese Symmetrieelemente bilden die Raumgruppe $G_1 = C_{3i}^2 (R\bar{3})$ mit den primitiven Translationen $\vec{t}_1' = n_1 \vec{v}_x + n_2 \vec{v}_y + n_3 \vec{v}_z$.

Führt man das Verfahren für die restlichen $\vec{Q}$ - Vektoren durch, so ergibt sich folgende Raumgruppeneinstellung:

$$\begin{aligned} G_0 (A_1 \neq A_2 \neq A_3 \neq 0) &\equiv C_i^1 (P\bar{1}) \\ G_1 (A_1 = A_2 = A_3 \neq 0) &\equiv C_{3i}^2 (R\bar{3}) \\ G_2 (A_1 = A_2 = 0 \neq A_3) &\equiv C_{4h}^5 (I4/m) \\ G_3 (A_1 = A_2 \neq 0 = A_3) &\equiv C_{2h}^3 (B2/m) \\ G_4 (A_1 \neq A_2 \neq 0 = A_3) &\equiv C_i^1 (P\bar{1}) = G_0 \\ G_5 (A_1 = A_2 \neq A_3 \neq 0) &\equiv C_i^1 (P\bar{1}) = G_0 \end{aligned}$$

Fall B : Rotationsmode kondensiert am X - Punkt der Brillouinzone

In diesem Fall bildet der thermische Erwartungswert $\langle Q_z^{\vec{q}_{X3}}(1) \rangle$ (Rotation um die z - Achse) eine Basis für die eindimensionale kleine Darstellung

$$XA_{2g} [(S|\vec{t})] = e^{-i \vec{q}_{X3} \cdot \vec{R}_1} D_{A_{2g}}(S), \quad (21)$$

während $\langle Q_x^{\vec{q}_{X3}}(1) \rangle$ und $\langle Q_y^{\vec{q}_{X3}}(1) \rangle$ sich transformieren wie die zweidimensionale kleine Darstellung

$$XE_g [(S|\vec{t})] = e^{-i \vec{q}_{X3} \cdot \vec{R}_1} D_{E_g}(S) \quad (22)$$

mit $S \in D_{4h}$ und $\vec{t} \in T^{fcc}$. $D_{A_{2g}}$ und D_{E_g} sind die Matrizen der irreduziblen Darstellungen A_{2g} und E_g der kleinen Punktgruppe des Wellenvektors ($\vec{q} = \vec{q}_{X3} : D_{4h}$, vgl. Tab.(7)). Der Stern des Wellenvektors $\vec{q} = \vec{q}_{X3}$ besitzt drei Arme:

$$\text{Stern von } \vec{q}_X : \quad (23)$$

$$\{ \vec{q}_{X1} = 2\pi/a_o(1,0,0) ; \vec{q}_{X2} = 2\pi/a_o(0,1,0) ; \vec{q}_{X3} = 2\pi/a_o(0,0,1) \}$$

Folglich induziert XA_{2g} eine dreidimensionale Raumgruppendarstellung, während die kleine Darstellung XE_g eine sechsdimensionale Raumgruppendarstellung bildet.

Um die möglichen Strukturen unterhalb T_{C1} zu erhalten, muß das gleiche Verfahren wie im Fall A angewendet werden. Da jedoch die experimentellen Meßergebnisse (s.Kap.5,6) zeigen, daß bei einer X - Punkt Kondensation der $[MX_6]^{2-}$ - Oktaeder nur die A_{2g} - Komponente weich wird, soll die Analyse auf diesen Fall beschränkt werden.

Eine Zerlegung des fcc - Gitters in vier sc - Gitter führt aufgrund der gegenphasigen Rotation der Oktaeder zu anderen Deckoperationen, z.B. gilt für die Einheitsdarstellung E:

$$(E|\vec{t}) \equiv (c_{2\alpha}|\vec{v}_\alpha + \vec{t}) \equiv (\sigma_\alpha|\vec{v}_\alpha + \vec{t}) \quad (24)$$

($\alpha = x, y, z$). Die vollständigen Deckoperationen mit den dazugehörigen Transformationsmatrizen $D_{A_{2g}}(S)$ sind dem Anhang zu entnehmen.

Einen beliebigen Vektor $\vec{Q} (A_1 \neq A_2 \neq A_3 \neq 0)$ lassen nur die Deckoperationen des Kerns K invariant:

$$K = \{ (E|\vec{t}), (I|\vec{t}), (c_{2\alpha}|\vec{v}_\alpha + \vec{t}), (\sigma_\alpha|\vec{v}_\alpha + \vec{t}) \} \quad (25)$$

Diese Gruppe K ist isomorph zur Raumgruppe $D_{2h}^2(Pn\bar{n}n)$:

Eine geeignete Drehung der nichtprimitiven Translationen $\vec{v}_\alpha$ um die z - Achse ergibt diese Gruppe D_{2h}^2 .

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \vec{v}_\alpha \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{v}_\alpha^I \end{pmatrix} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \vec{v}_x &= a_0/2 (0, 1, 1) \rightarrow \vec{v}_x^I = a_0/2 (1, 1, 1) \\ \vec{v}_y &= a_0/2 (1, 0, 1) \rightarrow \vec{v}_y^I = a_0/2 (1, \bar{1}, 1) \\ \vec{v}_z &= a_0/2 (1, 1, 0) \rightarrow \vec{v}_z^I = a_0/2 (1, 0, 0) \end{aligned}$$

mit den primitiven Translationen $\vec{t}^I = n_1 \vec{v}_x^I + n_2 \vec{v}_y^I + n_3 \vec{v}_z^I$.

Die restlichen Raumgruppen erhält man wie im Fall A beschrieben, so daß sich insgesamt für die X - Punkt Kondensation der Rotationsmode folgende

Raumgruppen G_v ergeben:

$$\begin{aligned} G_0 (A_1 \neq A_2 \neq A_3 \neq 0) &\equiv D_{2h}^2 (Pn\bar{n}n) \\ G_1 (A_1 = A_2 = A_3 \neq 0) &\equiv T_h^2 (Pn3) \\ G_2 (A_1 = A_2 = 0 \neq A_3) &\equiv D_{4h}^6 (P4/mnc) \\ G_3 (A_1 = A_2 \neq 0 = A_3) &\equiv D_{4h}^{12} (P4_2/nm) \\ G_4 (A_1 \neq A_2 \neq 0 = A_3) &\equiv D_{2h}^2 (Pn\bar{n}n) = G_0 \\ G_5 (A_1 = A_2 \neq A_3 \neq 0) &\equiv D_{2h}^2 (Pn\bar{n}n) = G_0 \end{aligned}$$

Die Fälle A und B lassen sich in folgender Tabelle zusammenfassen:

Unterräume Ω_v von $\Omega_{\Gamma}^{\vec{q}}$	Raumgruppen G_v bei Kondensation der Rotations- mode am:	
	Γ - Punkt ($\vec{q}=0$)	X - Punkt ($\vec{q}=\vec{q}_X$)
$A_1 \neq A_2 \neq A_3 \neq 0$ $A_1 \neq A_2 \neq 0 = A_3$ $A_1 = A_2 \neq A_3 \neq 0$	$C_i^1 (P\bar{1})$	$D_{2h}^2 (Pnnn)$
$A_1 = A_2 \neq 0 = A_3$	$C_{2h}^3 (B2/m)$	$D_{4h}^{12} (P4_2/nm)$
$A_1 = A_2 = 0 \neq A_3$	$C_{4h}^5 (I4/m)$	$D_{4h}^6 (P4/mnc)$
$A_1 = A_2 = A_3 \neq 0$	$C_{3i}^2 (R\bar{3})$	$T_h^2 (Pn3)$

Tab.(9) : Mögliche Raumgruppen bei Symmetrierniedrigung der kubischen Hochtemperaturphase hervorgerufen durch die Kondensation der $[MX_6]^{2-}$ - Rotationsmode

4.2 Anwendung der Landau - Theorie auf K_2SnCl_6 und K_2ReCl_6

Landau [7] entwickelte das thermodynamische Potential $\Phi(p,T,\eta)$ in eine Potenzreihe nach dem Ordnungsparameter η in der Nähe der Phasenumwandlungstemperatur T_c für $\eta \ll 1$. Der Parameter η charakterisiert den Grad der Ordnung der Atome, der molekularen Bausteine oder der magnetischen Momente im geordneten Kristall. Für die ungeordnete Phase ist $\eta = 0$, für die geordnete Struktur ist $\eta > 0$.

Landau klassifiziert die Phasenumwandlungen nach ihrer n - ten Ordnung; bei einer Umwandlung n - ter Ordnung ist die n - te Ableitung des thermodynamischen Potentials $\Phi(p,T,\eta)$ nach η unstetig.

Landau hat gezeigt, daß bei einer Umwandlung 2. Ordnung die Glieder mit ungeraden Potenzen von η aus Symmetriegründen verschwinden. Dieses Ergebnis führt zu weitreichenden Konsequenzen für die mögliche Symmetrie der geordneten Phase bei vorgegebener ungeordneter Struktur. Es lassen sich ganz bestimmte Forderungen an die Symmetrie der geordneten Phase stellen unter der Voraussetzung, daß das thermodynamische Potential $\Phi(p,T,\eta)$ im Umwandlungspunkt $T = T_c$ ein Minimum besitzt.

Diese Symmetrieanalyse soll für die beiden Hexahalogenometallate K_2SnCl_6 und K_2ReCl_6 durchgeführt werden. Zunächst läßt sich der Ordnungsparameter η identifizieren als die Verschiebung der $[MX_6]^{2-}$ - Oktaeder in eine neue Gleichgewichtslage, was einer allgemeinen Drehung dieser Oktaeder in eine neue Ruhelage entspricht. Bei einer Γ - Punkt Kondensation (T_{1g}) oder einem Weichwerden der A_{2g} - Komponente der Rotationsmode am X - Punkt der Brillouinzone erhält man einen dreidimensionalen Ordnungsparameter $\langle Q_\alpha (\vec{q}=0, \vec{q}=\vec{q}_{X3}) \rangle$, der durch den Vektor $\langle \vec{Q} \rangle = (A_1, A_2, A_3)$ (vgl. Kap.4.1) beschrieben wird.

Das thermodynamische Potential Φ berechnet sich für einen dreidimensionalen Ordnungsparameter zu [21,33,34]:

$$\begin{aligned} \Phi(T=T_c) &= \Phi_0 + \frac{1}{4} b (A_1^2 + A_2^2 + A_3^2)^2 \\ &+ \frac{1}{2} (c - b) (A_1^2 A_2^2 + A_2^2 A_3^2 + A_3^2 A_1^2) \end{aligned} \quad (27)$$

$$\begin{aligned} &= \Phi_0 + \frac{1}{4} b (A_1^4 + A_2^4 + A_3^4) \\ &+ \frac{1}{2} c (A_1^2 A_2^2 + A_2^2 A_3^2 + A_3^2 A_1^2) \end{aligned} \quad (28)$$

Aus der Bedingung, daß Φ im Umwandlungspunkt ein Minimum besitzt,

$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial A_i^2} > 0$ für $i = 1, 2, 3$, lassen sich die verschiedenen Zahlentripel (A_1, A_2, A_3) finden, die das Potential minimieren unter der Nebenbedingung,

daß die Summe der Quadrate der Amplituden A_i auf 1 normiert ist,

$$A_1^2 + A_2^2 + A_3^2 = 1.$$

Qualitativ läßt sich zeigen, daß nur ganz bestimmte Fälle von den

Gleichungen (15a) bis (15f) ein Minimum von Φ hervorrufen. Dabei

kann man durch Bestimmung der Koeffizienten b und c in Gl. (28)

Stabilitätsgrenzen für die einzelnen Phasen berechnen. Diese Stabili-

tätsbedingungen sind in Abb. 8 dargestellt.

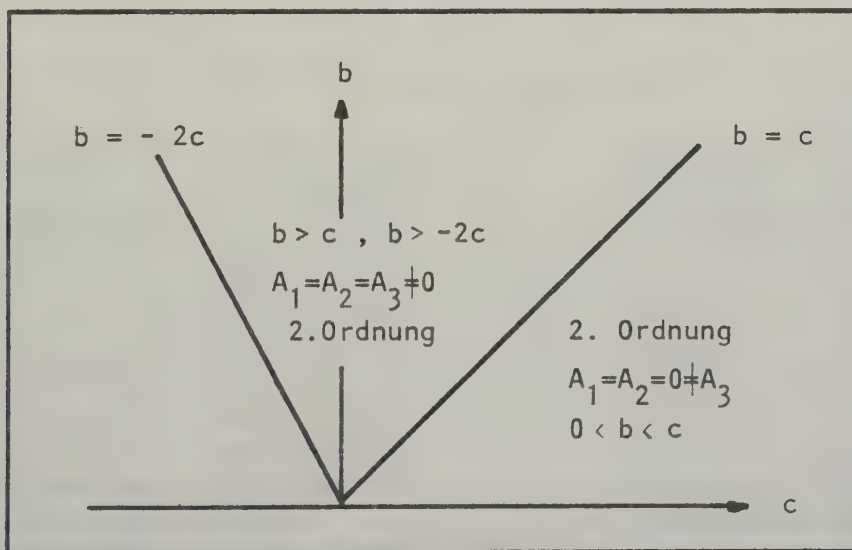


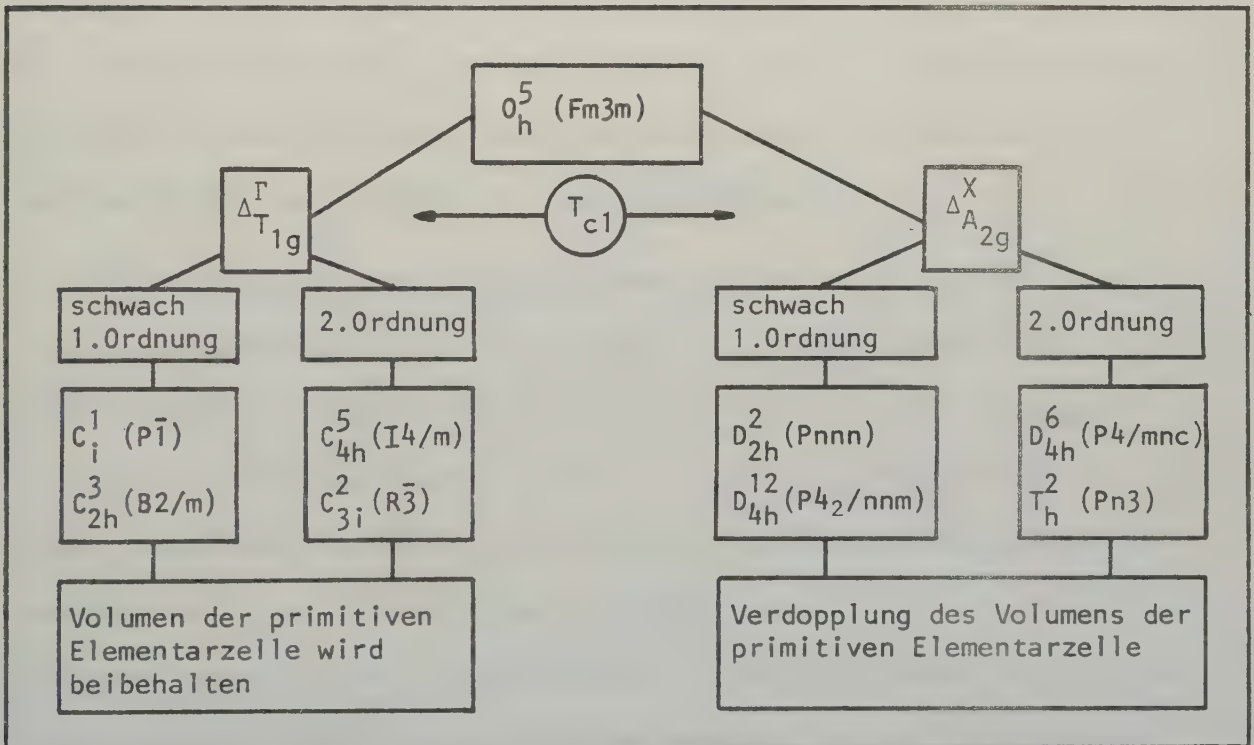
Abb. 8 : Stabilitätsgrenzen für die Phasenumwandlungen
2. Ordnung in K_2SnCl_6 und K_2ReCl_6

Aus Abb. 8 geht hervor, daß nur für die Fälle $b > 0$ und $b > -2c$ Phasenumwandlungen 2. Ordnung möglich sind. Innerhalb dieses Bereichs wird das Minimum von Φ hervorgerufen durch die beiden Vektoren des Ordnungsparameters:

$$\langle \vec{Q}_1 \rangle = A_1 (\langle \vec{Q}_1 \rangle, \langle \vec{Q}_2 \rangle, \langle \vec{Q}_3 \rangle) \quad (29a)$$

$$\langle \vec{Q}_2 \rangle = A_3 \langle \vec{Q}_3 \rangle \quad (29b)$$

Vergleicht man die beiden Fälle (29a) und (29b) mit den dadurch erzeugten Raumgruppen der Zwischenphase von K_2SnCl_6 und K_2ReCl_6 (s. Tab.(9)), so ergibt sich das in Tab.(10) dargestellte Schema für die möglichen Strukturen unterhalb T_{c1} . Eine Umwandlung in eine andere Struktur als T_h^2 und D_{4h}^6 (X - Punkt Kondensation) bzw. C_{4h}^5 und C_{3i}^2 (Γ - Punkt Umwandlung) minimalisiert das thermodynamische Potential nicht und ist aus diesem Grund als Übergang schwach 1. Ordnung einzustufen.



Tab.(10) : Phasenübergänge von K_2SnCl_6 und K_2ReCl_6 bei Kondensation der $[MX_6]^{2-}$ - Rotationsmode bei der kritischen Temperatur T_{c1}

5. EINFÜHRUNG IN DIE PROBLEMATIK DER STRUKTURELLEN
PHASENTRANSFORMATIONEN IN K_2SnCl_6 UND K_2ReCl_6

Im folgenden Abschnitt sollen die in der Literatur veröffentlichten Meßergebnisse von den Hexahalogenometallaten K_2SnCl_6 und K_2ReCl_6 vorgestellt und interpretiert werden.

Dabei werden folgende Fragen versuchsspezifisch untersucht:

1. Welche Art der strukturellen Umwandlungen (z.B. order π disorder, displaziv) liegt in den beiden Kristallsystemen vor?
2. Welche Ordnung im Sinne der Landau - Theorie (1st order oder 2nd order) zeigt sich bei den Phasenänderungen?
3. Welche Gitterschwingungen sind für die Umwandlungen verantwortlich, falls es sich um displazive Transformationen handelt?
4. Welche Strukturen bzw. welche Raumgruppen stellen sich unterhalb der Phasenumwandlungen ein?

Die Klärung dieser Fragen ist sehr wichtig in Bezug auf das Verständnis dieser strukturellen Umwandlungen und bezüglich der Diskussion der durchgeführten inelastischen Lichtstreuexperimente.

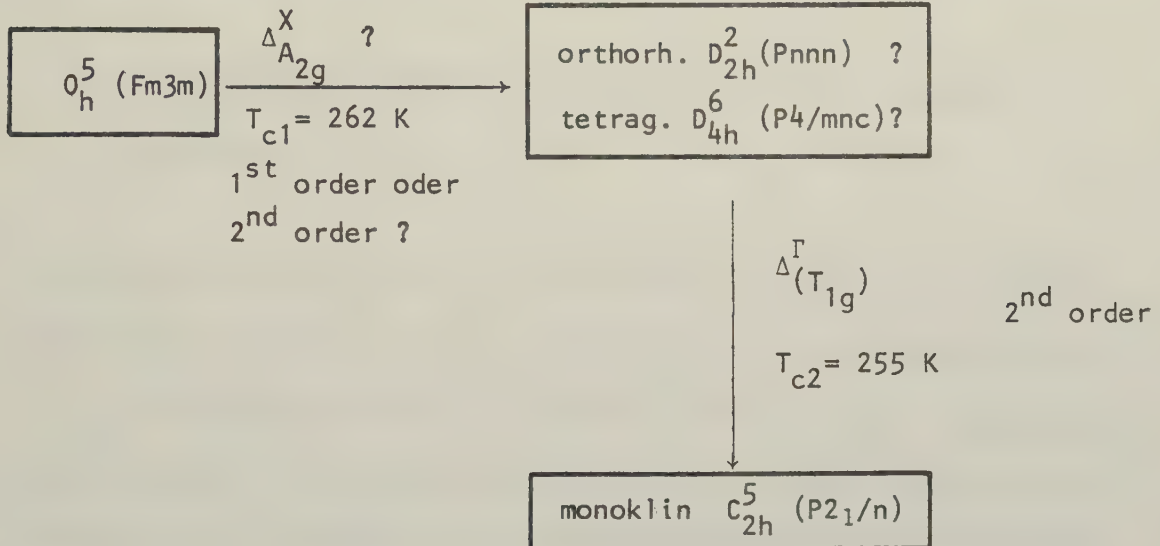
Es wird sich zeigen, daß die Phasenumwandlungen in K_2SnCl_6 und K_2ReCl_6 displaziven Charakter aufweisen. Im Fall von K_2ReCl_6 handelt es sich bei den Phasentransformationen ($T_{c1} = 110$ K, $T_{c2} = 103$ K) um 2.Ordnungs - Übergänge im Sinne der Landau - Theorie. K_2SnCl_6 durchläuft bei $T_{c1} = 262$ K einen Phasenübergang, der schwach 1.Ordnung sein kann, während die Umwandlung bei $T_{c2} = 255$ K offenbar 2.Ordnung ist.

Wie schon das einfache sterische Modell in Kap. 2.3 gezeigt hat, werden die displaziven Umwandlungen in beiden Systemen von der Rotationsmode der $[MX_6]^{2-}$ - Oktaeder getrieben. Im Fall von K_2SnCl_6 kondensiert diese

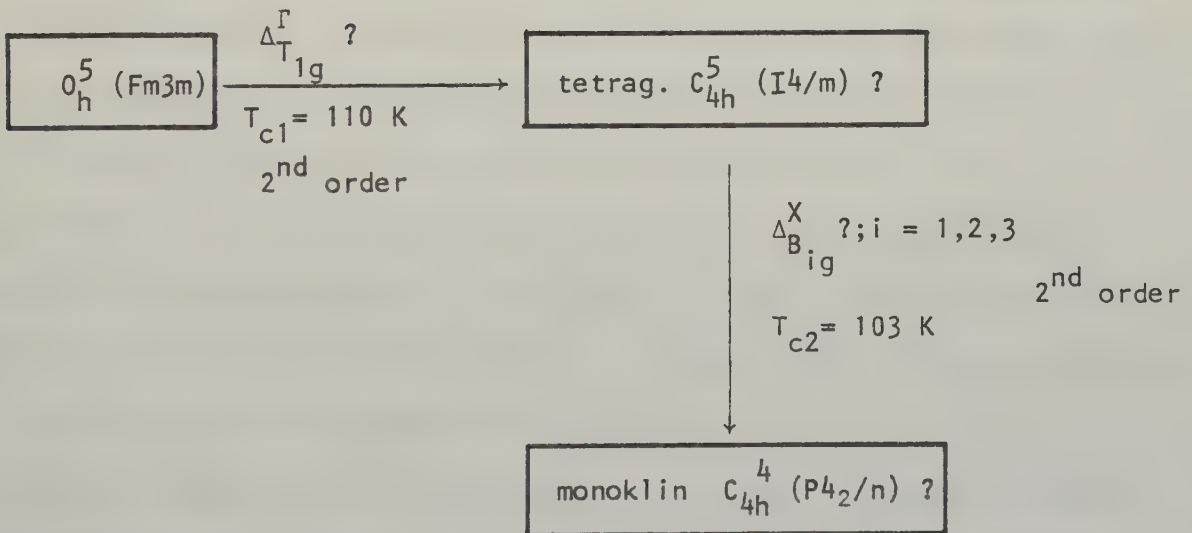
Schwingung bei T_{c1} am X - Punkt der Brillouinzone, während die Mode in K_2ReCl_6 am Γ - Punkt weichzuwerden scheint.

Daraus ergeben sich folgende Strukturen:

1. Für K_2SnCl_6



2. Für K_2ReCl_6



Die Fragezeichen sollen andeuten, daß die Literaturdaten nicht eindeutig den Ablauf der Phasenumwandlungen beschreiben.

Die Messungen dieser Arbeit sollen u.a. prüfen, ob die Umwandlungen beider Systeme bei T_{c1} von der Kondensation der Rotationsmode am X -Punkt der Brillouinzone getrieben werden. Es wird sich zeigen, daß in K_2ReCl_6

dieser Phasenübergang ebenfalls von der X - Punkt - Kondensation der $[\text{MX}_6]^{2-}$ Rotationsmode (XA_{2g}) induziert werden kann (s. Kap. 7.3.3).

Die in der Spektroskopie übliche Einheit für die Energie ist $[\text{cm}^{-1}]$.

Es gilt folgende Umrechnung: $1 \text{ cm}^{-1} \triangleq 30 \text{ GHz} \triangleq 1,98 \times 10^{-23} \text{ J}$

5.1 Literaturdaten über statische Eigenschaften in der Nähe der Phasenumwandlungen

Röntgenmessungen an K_2SnCl_6 - Pulver haben zunächst eine tetragonale Aufspaltung relevanter Reflexe unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur $T_{c1} = 262 \text{ K}$ verbunden mit einer geringen Verzerrung der Elementarzelle gezeigt, während bei weiterer Abkühlung des Pulvers eine monokline Verzerrung des tetragonalen Gitters unterhalb $T_{c2} = 255 \text{ K}$ gefunden worden ist [9,4].

Erst die Röntgenbeugung an K_2SnCl_6 - Einkristallen haben nachgewiesen, daß die Hypothese der zunächst vermuteten tetragonalen Zwischenstruktur nicht eindeutig ist; eine dreifache Aufspaltung charakteristischer Reflexe weist auf eine orthorhombische Zwischenstruktur hin.

Eine Analyse dieser Spektren von Kugler et al. [10] führt in der Tat zu einer orthorhombischen Verzerrung des Gitters in der Zwischentemperaturphase (s. Abb. 9) unterhalb T_{c1} , während die Tieftemperaturstruktur sich nach wie vor als monoklin bestätigt.

Domänenbildungen in der Zwischenphase und in der Tieftemperaturphase erlauben leider keine exakte Bestimmung der Raumgruppen aus der Analyse der Röntgendaten. Aus diesem Grund lassen sich die genauen Punktkoordinaten der ionischen Bausteine insbesondere der Halogenliganden nicht messen, so daß man den mittleren Drehwinkel der $[\text{MX}_6]^{2-}$ - Oktaeder aus der kubischen Ruhelage heraus nicht angeben kann.

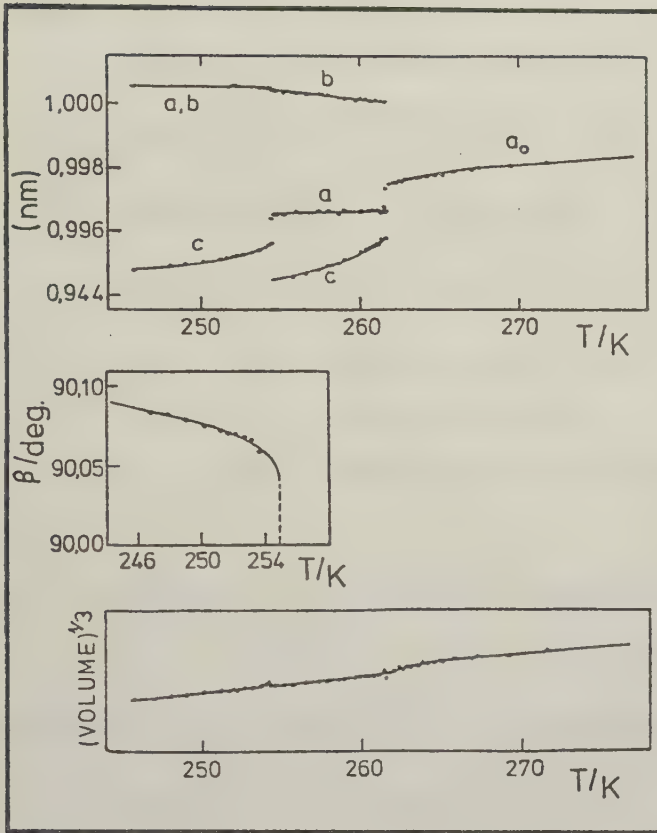


Abb. 9 :

- (a) Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter von K_2SnCl_6 nach [10]
- (b) Temperaturgang des monoklinen Winkels β von K_2SnCl_6 in der Tieftemperaturphase
- (c) Temperaturverhalten des Volumens der Elementarzelle von K_2SnCl_6

Röntgenographische Untersuchungen von O'Leary und Wheeler [13] und eigene Messungen an K_2ReCl_6 - Pulver und Einkristallen zeigen eine tetragonale Aufspaltung der Gitterkonstanten bei der ersten Phasenumwandlungstemperatur $T_{c1} = 110$ K. Bei weiterer Abkühlung tritt bei $T_{c2} = 103$ K eine monokline Verzerrung des Gitters auf, in der Temperaturumgebung von $T_{c3} = 76$ K wandelt der Kristall erneut seine Struktur: Über diese Tieftemperaturstruktur ist bisher wenig bekannt, in der Literatur widersprechen sich die Aussagen über die mögliche Raumgruppe unterhalb T_{c3} . Wie sich aus Abb. 10(a) entnehmen läßt, ist diese Umwandlung von einer starken Temperaturhysterese begleitet, was auf eine diskontinuierliche Phasenänderung schließen läßt.

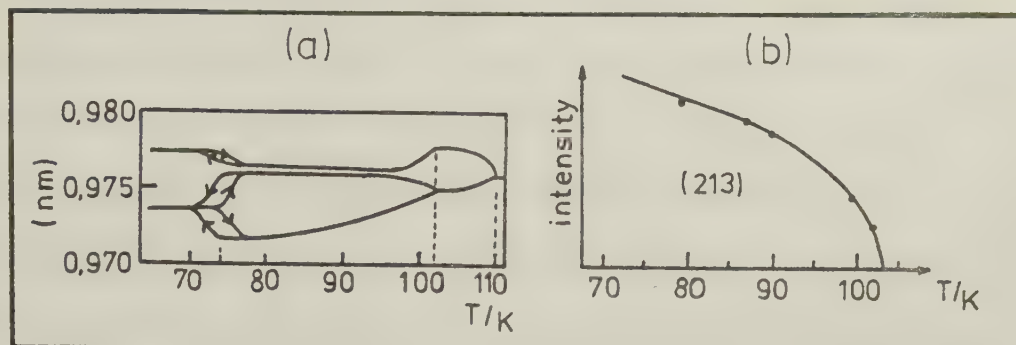
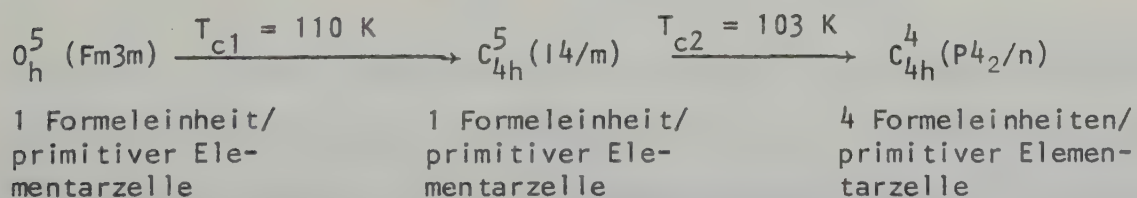


Abb. 10 : (a) Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter von K_2ReCl_6 nach [13]
(b) Temperaturgang des (213) - Überstrukturefflexes

Wie bei K_2SnCl_6 [13] treten bei dieser Verbindung Überstrukturlinien auf (s. Abb. 10 (b)), die jedoch im Gegensatz zu K_2SnCl_6 erst unterhalb der zweiten Umwandlung (T_{c2}) im Röntgenspektrum zu sehen sind. Bei Pulvermessungen sind diese Überstrukturefflexe aufgrund ihrer sehr geringen Intensität nicht zu beobachten. Überstrukturlinien sind solche Reflexe, die in der kubischen Hochtemperaturphase verboten sind; werden solche Reflexe unterhalb der Phasenumwandlung beobachtet, so deutet das auf eine Vervielfachung der primitiven Elementarzelle im reellen Raum hin.

Im Gegensatz zu K_2SnCl_6 scheint im Fall von K_2ReCl_6 bei der ersten Umwandlung (T_{c1}) von der kubischen Hochtemperaturphase her keine Vervielfachung der primitiven Elementarzelle aufzutreten.

O'Leary und Wheeler schlagen folgende Strukturen für K_2ReCl_6 vor:



Die Raumgruppe C_{4h}^4 steht jedoch im Widerspruch zu den Röntgen- und NQR - Messungen, die eine monokline Struktur unterhalb T_{c2} fordern.

Eine empfindliche Meßmethode für die Punktgruppe einer Struktur ist die Kernquadrupolresonanz (NQR). Bei den Hexahalogenometallaten eignen sich die ^{35}Cl - Kerne für NQR - Messungen; die Positionen dieser ^{35}Cl - Kerne nach Einfrieren der Oktaederrotationsmode verbunden mit einer neuen Gleichgewichtslage beeinflussen die NQR - Frequenz, so daß sich selbst geringe Verschiebungen dieser ^{35}Cl - Kerne nachweisen lassen.

Abb. 11 zeigt die Temperaturabhängigkeit der NQR - Frequenzen von K_2SnCl_6 .

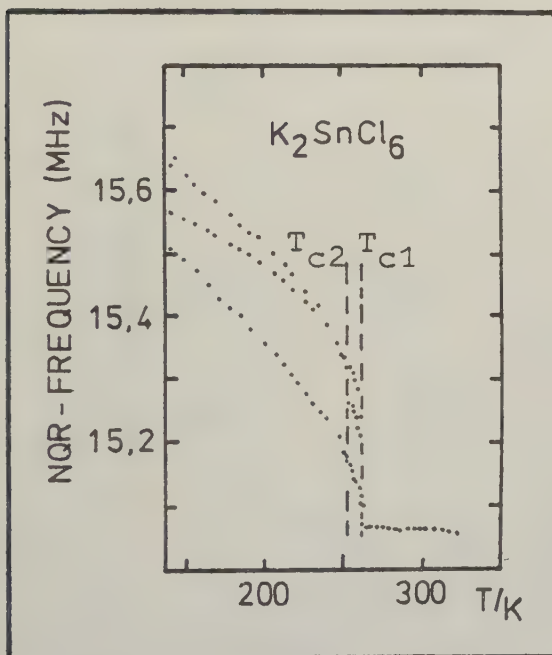


Abb. 11 : Temperaturabhängigkeit der NQR - Frequenz von K_2SnCl_6 nach Jeffrey [8]

Unterhalb T_{c1} spaltet die NQR - Frequenz in drei Komponenten auf, was auf eine Struktur mit drei nicht - äquivalenten ^{35}Cl - Positionen hindeutet. Dieses Verhalten bestätigt die von der elastischen Röntgenstreuung an K_2SnCl_6 - Einkristallen vorgeschlagene orthorhombische Struktur; über die Raumgruppe läßt sich jedoch keine Aussage treffen.

Bei der kritischen Temperatur T_{c2} verschwindet die mittlere Resonanzlinie aus der orthorhombischen Zwischenphase, während die obere Linie in zwei Komponenten aufspaltet. In der Tieftemperaturphase unterhalb T_{c2} sollten sich ebenfalls drei nicht - äquivalente ^{35}Cl - Positionen aufgrund der monoklinen Struktur ergeben.

NQR - Messungen an den ^{35}Cl - Kernen in K_2ReCl_6 enthalten ebenso temperaturabhängige Informationen.

Eine tetragonale Verzerrung des Gitters unterhalb der kritischen Temperatur T_{c1} verursacht unterschiedliche elektrische Feldgradienten und von Null verschiedene Asymmetrieparameter für die nicht - äquivalenten Positionen der Cl^- - Ionen; aufgrund von zwei nicht - äquivalenten Lagen erscheinen zwei Resonanzlinien im Spektrum (s. Abb. 12).

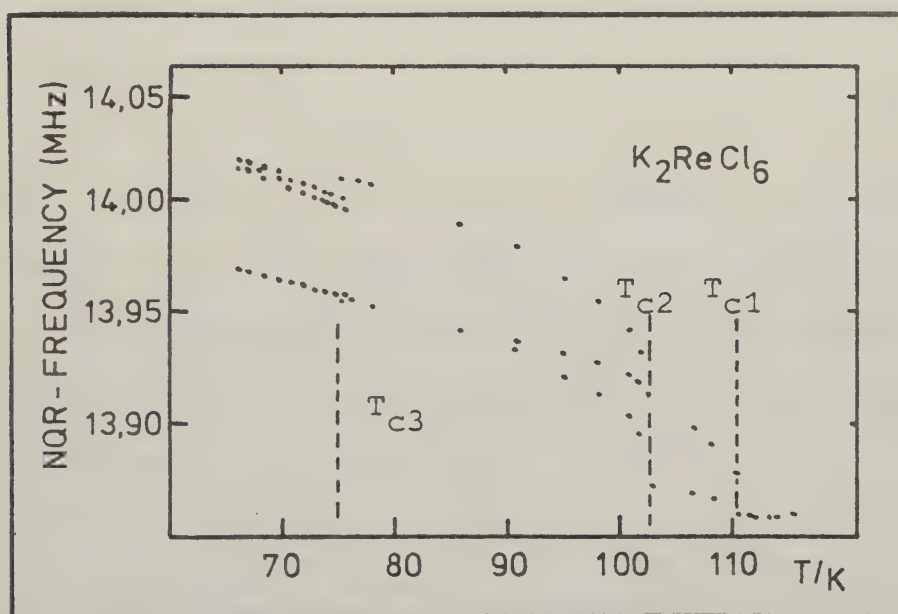


Abb. 12 : ^{35}Cl - Resonanzspektren (NQR) als Funktion der Temperatur von K_2ReCl_6 nach [13]

Unterhalb der zweiten Umwandlung (T_{c2}) ergeben sich aufgrund der monoklinen Struktur ebenfalls drei nicht - äquivalente Positionen der ^{35}Cl - Kerne, was den drei Resonanzlinien entspricht.

Die beiden Phasenumwandlungen bei T_{c1} und T_{c2} in K_2SnCl_6 und K_2ReCl_6 zeigen bezüglich der NQR - Messungen keine Temperaturhysteresen, es sollte sich demnach um kontinuierliche Übergänge handeln. Um diese Aussage jedoch eindeutig postulieren zu können, sollten die NQR - Messungen im kritischen Bereich durchgeführt werden.

Der diskontinuierliche Phasenübergang in K_2ReCl_6 bei $T_{c3} = 76$ K ist von einer starken Temperaturhysterese begleitet. Die drei Resonanzlinien unterhalb T_{c3} deuten darauf hin, daß sich ein Kristallgitter mit drei verschiedenen Gitterparametern ergeben sollte. Die in der Literatur vorgeschlagene Raumgruppe T_h^2 [13] läßt sich mit den Ergebnissen der Röntgenbeugung und der NQR nicht bestätigen.

5.2 Literaturdaten über dynamische Eigenschaften in der Nähe der Phasenübergänge

Röntgenmessungen von Ihringer et al. [11] zeigen in der kubischen Hochtemperaturphase von K_2SnCl_6 zusätzlich zu den erlaubten Reflexen Systeme von diffusen Balken (streaks) längs der Richtung von $\Gamma - \Delta - X$ und von $\Gamma - K - X$ im reziproken Raum (s. Abb. 13).

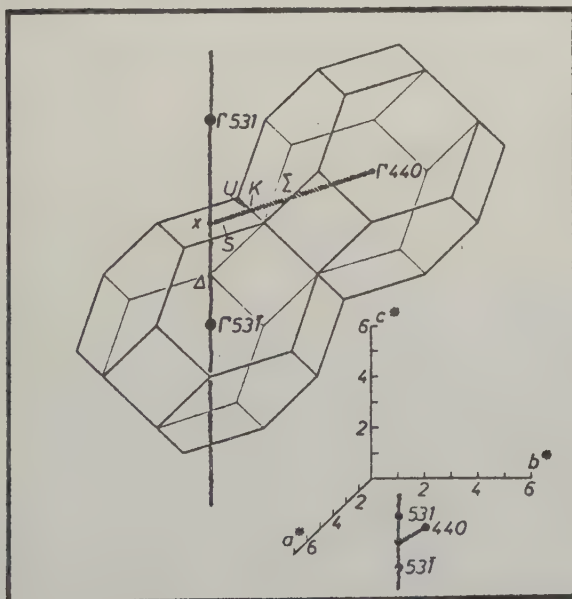


Abb. 13 :
Diffuse Balkensysteme in K_2SnCl_6
in der Brillouinzone des fcc -
Gitters in der Hochtemperatur-
phase nach Ihringer [11,4] ;
 a^* , b^* , c^* sind die fundamentalen
Translationen des reziproken Gitters

Die Balken größerer Intensität verbinden solche Indizes mit h, k, l alle ungerade; die Intensitätsvariation in den Balken ist gering.

Das zweite Balkensystem ist intensitätsmäßig geringer und verläuft in Σ - Richtung längs des Weges $\Gamma - K - X$ in der Brillouinzone.

Aus der geringen Variation der Intensität in Balkenrichtung schließt Ihringer, daß die Korrelation einzelner Ebenen im reellen Raum untereinander schwach ist, während sie in einer solchen Ebene groß sein sollte.

Ihringer et al. [11] haben vermutet, daß das diffuse Balkensystem inelastischen Ursprungs ist und durch energetisch tiefliegende Dispersionszweige der Phononen erzeugt wird. Dabei handelt es sich offenbar einmal um die Rotationsmode der starren $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ -Oktaeder (Balkensystem $\Gamma - \Delta - X$). Die schwache Intensitätsmodulation weist auch auf eine geringe $\vec{q}$ - Abhängigkeit der Frequenzen $\omega(\vec{q})$ hin, was zu einem flachen Verlauf der Dispersionskurve dieser Rotationsmode auf dem Weg von Γ nach X führt. Die Energie der XA_{2g} -Komponente der Rotationsmode liegt bei etwa 20 cm^{-1} und steigt in Richtung des Γ -Punktes auf 28 cm^{-1} an (s. Abb. 14).

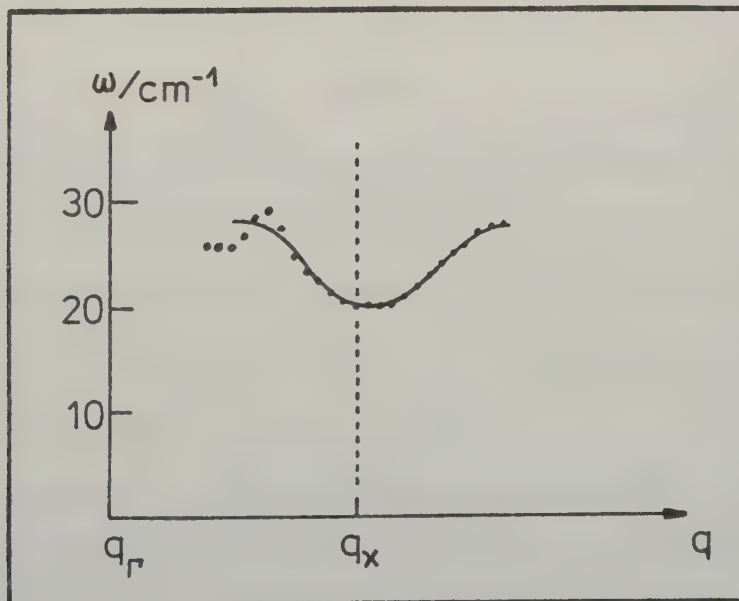


Abb. 14 : Dispersionskurve der A_2 - Komponente der $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ - Rotationsmode auf dem Weg von Γ nach X nach [4]

Das zweite diffuse Streaksystem identifiziert Ihringer als inelastische Streuung der Röntgenquanten mit einer ebenfalls energetisch tiefliegenden akustischen Schwingung. Dabei handelt es sich um die $B_1(\Sigma)$ - Komponente des transversal - akustischen Dispersionszweiges. Über die Energie dieser akustischen Moden macht Ihringer keine Aussagen.

Bei fallender Temperatur treten unterhalb des ersten Phasenübergangs (T_{c1}) von K_2SnCl_6 wie oben schon erwähnt Überstruktureflekt des Typs (ungerade, ungerade, gerade) auf (die Indizierung bezieht sich auf die kubische Hochtemperaturstruktur).

Bei weiterer Abkühlung nehmen die Intensitäten dieser Überstrukturlinien zu. Bei der zweiten Phasenumwandlung (T_{c2}) sind keine weiteren Reflekt mehr nachgewiesen worden. Modellrechnungen von Ihringer [4] haben gezeigt, daß diese Überstrukturlinien von einer Verdopplung der primitiven Elementarzelle im reellen Raum bzw. von einer Halbierung der Brillouinzone hervorgerufen werden. Dynamisch läßt sich dieser Sachverhalt folgendermaßen vorstellen:

Die $[SnCl_6]^{2-}$ - Oktaeder rotieren am X - Punkt der Brillouinzone gleichsinnig in einer Ebene senkrecht zu ihrer Drehachse, während die Oktaeder in der darüberliegenden dazu parallelen Ebene um einen Phasenfaktor π verschoben zur unteren Ebene schwingen (vgl. Abb. 15(a)). Dieses Schwingungsverhalten am Zonenrand wird allgemein als antiferrodistortiv bezeichnet im Gegensatz zur ferrodistoritiven (gleichsinnigen) Bewegung am Γ - Punkt der Brillouinzone.

Bei einer Kondensation dieser Rotationsschwingung am X - Punkt erhält man eine Verdopplung des Volumens der primitiven Elementarzelle und damit auch eine Verdopplung der Atome in der Basis, d.h. zwei Formeleinheiten K_2SnCl_6 in der Basis (s. Abb. 15(b)).

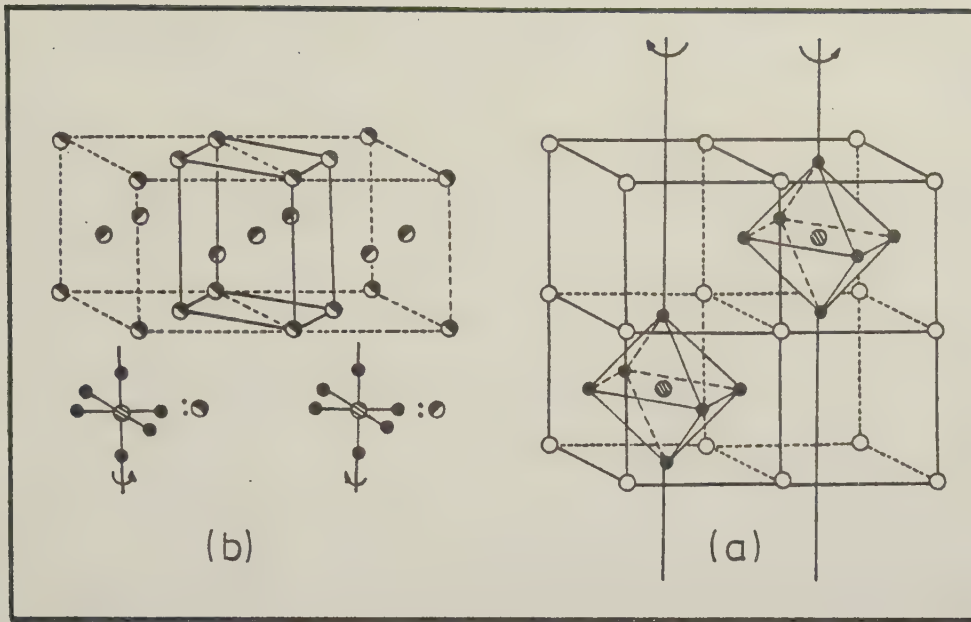


Abb. 15 : (a) Antiferrodistortive (X- Punkt -) Rotationsmode der $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ - Oktaeder
 (b) Primitive tetragonale Struktur von K_2SnCl_6 mit zwei Formeleinheiten pro Basis bei Kondensation der $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ - Oktaeder am X-Punkt

Diese Kondensation der Rotationsschwingung mit nachfolgender Neueinstellung der Ruhelage, die nicht mehr der Gleichgewichtslage im kubischen System entspricht, würde demnach zu einer primitiven tetragonalen Struktur führen (s. Abb. 15(b)). Dieser Fall entspricht in Tab.(9) : $A_1 = A_2 = 0 \neq A_3$ (Drehung um die z - Achse).

Mit Hilfe von spezifischen Wärmemessungen lassen sich Aussagen gewinnen über den Typ (order - disorder, displaziv) und die Ordnung (1^{st} order oder 2^{nd} order) von strukturellen Phasenumwandlungen. Nach der Landau - Theorie über strukturelle Umwandlungen 2. Ordnung [7] bleibt die

Entropie S im Umwandlungspunkt stetig. Die Entropie ist gegeben durch die partielle Ableitung des thermodynamischen Potentials Φ nach der Temperatur:

$$S = - \frac{\partial \Phi}{\partial T} = S_0 + \alpha (T - T_c) \quad (30)$$

Für $T = T_c$ erhält man wie gefordert $S = S_0$.

Für die Wärmekapazität C_p erhält man:

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (31)$$

In der unsymmetrischen Phase ergibt die Differentiation von Gl.(30) die Wärmekapazität im Umwandlungspunkt $T = T_c$:

$$C_p = C_{p0} + \alpha T_c \quad (32)$$

In der symmetrischen Phase ist $S = S_0$ und deshalb $C_p = C_{p0}$. Bei einer Phasenumwandlung zweiter Art erleidet die Wärmekapazität und damit auch die spezifische Wärmekapazität einen Sprung, und zwar wächst sie beim Übergang von der symmetrischen Hochtemperaturphase zur geordneten Tieftemperaturphase.

Bei einer Umwandlung erster Ordnung hingegen erleidet die Entropie S einen Sprung, woraus folgt, daß die Wärmekapazität im Übergangspunkt eine Singularität aufweist.

Abb. 16 zeigt den temperaturabhängigen Verlauf der Wärmekapazität von K_2SnCl_6 . Zunächst fällt auf, daß nur eine Änderung der Wärmekapazität bei $T_{c1} = 262$ K zu sehen ist. Eigene DSC (Differential Scanning Calorimetry)-Messungen an dieser Substanz lassen bei größter eingestellter Empfindlichkeit der Meßapparatur in der linken Flanke dieses

Peaks (T_{c1}) bei $T_{c2} = 255$ K eine sehr schwache Linie erkennen, die eine um etwa zwei Größenordnungen geringere Intensität aufweist und sehr schlecht auszuwerten ist.

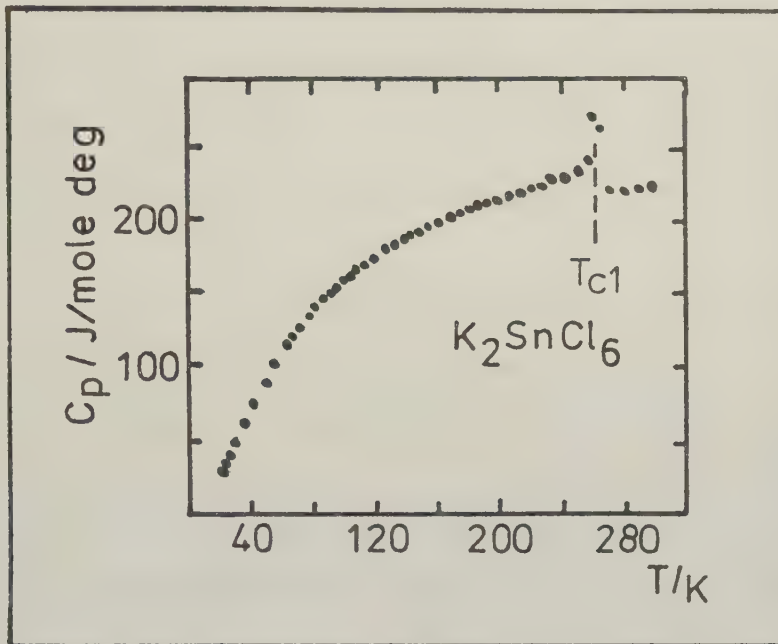


Abb. 16 : Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität von K_2SnCl_6 nach Morphee et al. [35]

Der Peak in Abb. 16 scheint auf eine Singularität in der Wärmekapazität hinzudeuten, was für eine Umwandlung 1. Ordnung spricht; andererseits springt die Wärmekapazität oberhalb T_{c1} auf einen niedrigeren Wert als unterhalb T_{c1} . Dieses Verhalten deutet auf einen Phasenübergang 2. Ordnung hin. Über eine eventuell vorhandene Temperaturhysterese ist in der Literatur kein Hinweis gegeben.

Der Peak bei T_{c1} kann ebenfalls durch Fluktuationen der $[SnCl_6]^{2-}$ -Oktaeder hervorgerufen werden, die dadurch entstehen, daß das thermodynamische Potential in der Umgebung von T_{c1} stark "aufweicht" (vgl. auch Kap.7.4.3). Oberhalb T_{c1} ($T \geq T_{c1}$) erwartet man dann für die

Entropie S bei einer Umwandlung 2. Ordnung [38] :

$$S = S_0(T) + A (T - T_c)^{-\alpha} + O (T - T_c) \quad (33)$$

mit $S_0(T)$ = Entropie, die man nach der reinen Landau - Theorie erwartet und $A (T - T_{c1})^{-\alpha} \hat{=}$ Fluktuationsbeitrag.

Für die Wärmekapazität erhält man durch Differentiation dieser Gleichung je nach Vorzeichen von α folgendes Verhalten bei T_{c1} :

- $\alpha = 0$ führt zu einem logarithmischen Beitrag von C_p
- $\alpha < 0$ ergibt eine Spitze (cusp) in C_p
- $\alpha > 0$ führt zu einer Unendlichkeitsstelle in C_p

Aufgrund von Rechnungen der Renormierungsgruppentheorie für einen dreikomponentigen Ordnungsparameter [38] erwartet man $\alpha \approx 0$, also eine Spitze (cusp) in der Wärmekapazität für eine Umwandlung 2. Ordnung. Dabei wird jedoch vorausgesetzt, daß kein Sprung im Volumen bei T_{c1} vorliegt. Nach den Röntgenmessungen von Kugler et al. (vgl. Abb. 9(c)) ist nicht eindeutig zu entscheiden, ob das Volumen sich sprunghaft ändert, da schon ein kleiner Sprung im Volumen die Phasenumwandlung in eine schwach 1. Ordnungs - Transformation ändern kann.

Der Peak bei T_{c1} kann sich also auf folgende Arten zusammensetzen:

1. Sprung von C_p überlagert von einer Linie, die durch die Fluktuationsbeiträge (cusp: $\alpha < 0$) entsteht. Dieser Fall spricht für eine Umwandlung 2. Ordnung
2. Fluktuationsbeiträge und ein Sprung im Volumen.
Diese Situation deutet auf eine schwach 1. Ordnungs - Umwandlung hin.

Es läßt sich aus der Messung der Wärmekapazität nicht eindeutig feststellen, ob die Phasenumwandlung bei T_{c1} in K_2SnCl_6 schwach

1. Ordnung oder 2. Ordnung ist.

Der sehr intensitätsschwache Peak bei T_{c2} spricht nach den oben genannten Argumenten für eine Umwandlung 2. Ordnung, wenn man davon ausgeht, daß in diesem Fall die Fluktuationen keinen wesentlichen Beitrag liefern.

Bei der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität von K_2ReCl_6 sieht man insgesamt vier Peaks bei den strukturellen und der magnetischen Umwandlung (T_{c4}); im folgenden sollen nur die strukturellen Umwandlungen bei T_{c1} und T_{c2} (s. Abb. 17) behandelt werden.

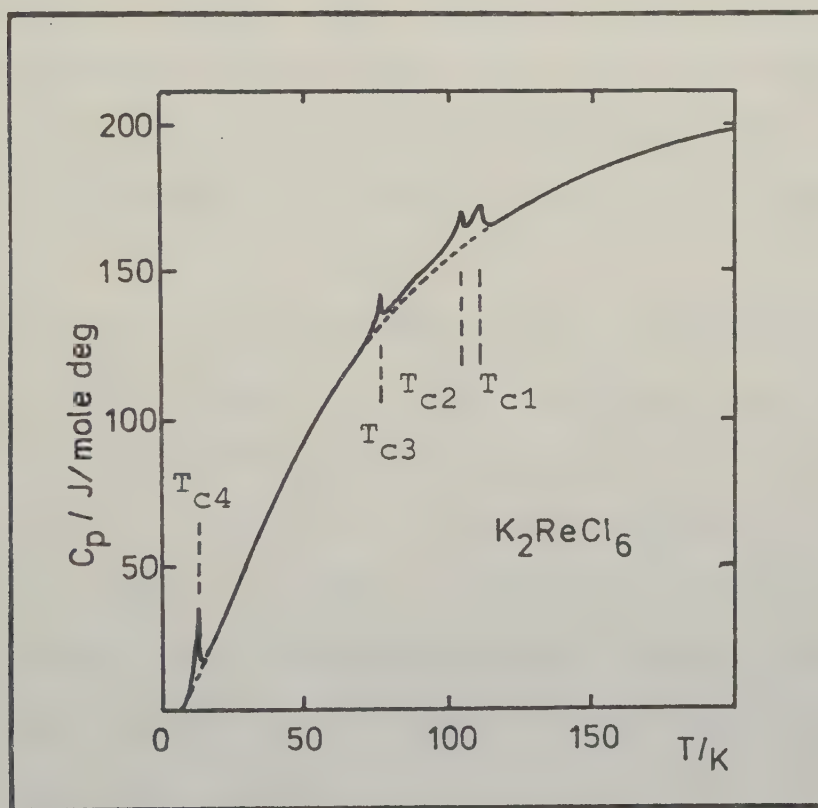


Abb. 17 : Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität von K_2ReCl_6 nach O'Leary und Wheeler [13]

Ob es sich um displazive Übergänge oder um order - disorder Umwandlungen handelt, soll folgendes Kriterium herausfinden [28] :

In der kubischen Hochtemperaturphase liegen die Gleichgewichtspositionen der $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ -Oktaeder parallel zu den kubischen Kanten des Kristalls. Im Falle einer displaziven Umwandlung verschieben sich die Oktaeder in eine neue Ruhelage, die z.B. durch eine Drehung um eine der kubischen Achsen erzeugt werden kann, hervorgerufen durch die Wechselwirkungen der Oktaeder untereinander (vgl. Kap. 7.4.3).

In einem order - disorder Modell besitzen die Oktaeder die Möglichkeit, in der Hochtemperaturphase zwischen sechs äquivalenten Plätzen zu hüpfen (Reorientierungssprünge). Für das effektive Teilchenpotential ergeben sich demnach sechs gleich tiefe Minima entsprechend diesen sechs äquivalenten Orientierungen. In der geordneten Tieftemperaturphase wird eines dieser sechs Minima bevorzugt, diese Einstellung der Oktaeder "friert ein" verbunden mit einer Verzerrung des Gitters.

In einem order - disorder Modell sollte sich eine Umwandlungsentropie von $S_c = R \ln 6$ ergeben, unter der Voraussetzung, daß Fluktuationen im Fall von K_2ReCl_6 keine Rolle spielen. Die graphische Integration von $S_c = C_p d(\ln T)$ ergibt eine Entropie bei T_{c1} von $S_{c1} \cong 0,7 \text{ J/Mol}\times\text{K}$, die klein ist gegen $S_c = R \ln 6 \cong 15 \text{ J/Mol}\times\text{K}$. Diese Umwandlung ist sicherlich als displaziv anzunehmen. Die gleichen Überlegungen gelten für die Umwandlung bei T_{c2} , da hier die Fläche des Peaks etwa derjenigen des Peaks bei T_{c1} entspricht.

Dieses einfache Kriterium läßt sich nicht auf die Phasenumwandlung bei T_{c1} in K_2SnCl_6 anwenden, da die Fluktuationsbeiträge der Oktaeder die Fläche des Peaks vergrößern und somit eine Abschätzung der Entropie wie oben nicht durchgeführt werden kann.

Da die Wärmekapazität von K_2ReCl_6 oberhalb der kritischen Temperatur T_{c1} zu einem niedrigeren Wert springt, läßt sich vermuten, daß es sich hierbei um eine Umwandlung zweiter Ordnung im Sinne der Landau - Theorie handelt. Die schwachen Peaks lassen sich im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht als eine auftretende Singularität interpretieren.

Inelastische Neutronenstreuexperimente können Aufschluß geben über mögliche soft - mode - Kandidaten bei strukturellen Phasenumwandlungen. Lynn et al. [14] haben mit dieser Meßmethode bei Raumtemperatur in K_2ReCl_6 einen flach verlaufenden, energetisch tiefliegenden Phononen-zweig nachgewiesen (s. Abb. 18).

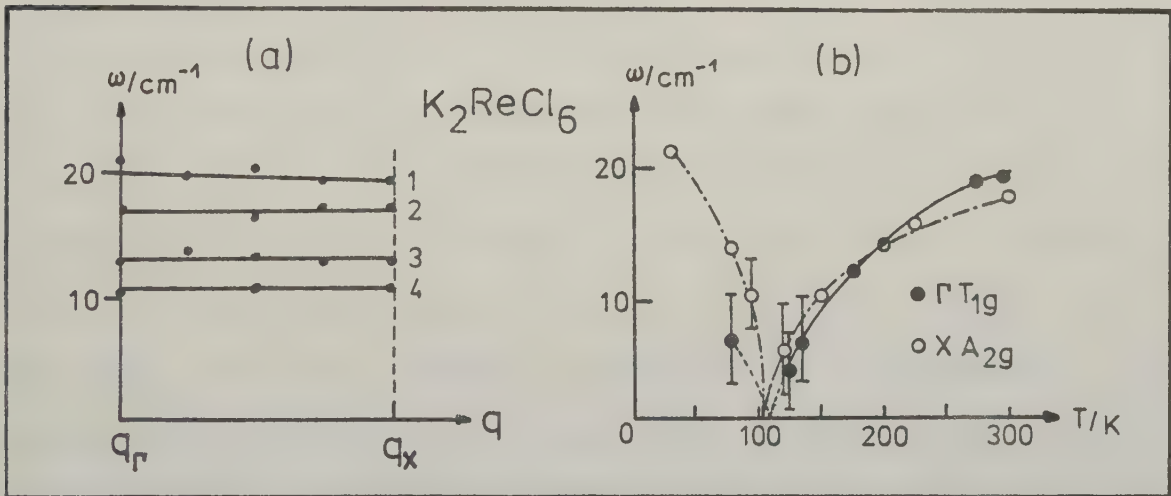


Abb. 18 : (a) Phononendispersionszweige der A_2 - Rotationsmode von K_2ReCl_6 von $\Gamma - \Delta - X$ bei verschiedenen Temperaturen: 1 = 295 K ; 2 = 225 K ; 3 = 175 K ; 4 = 150 K ; [14]
(b) Temperaturabhängigkeit der Energie der A_2 - und T_{1g} - Rotationsmoden nach [14]

Lynn et al. identifizieren diese Mode als die longitudinale (A_2) Komponente der $[ReCl_6]^{2-}$ - Rotationsschwingung. Die Ebenheit der Dispersionskurven nach Abb. 18 (a) zeigt auch im Fall von K_2ReCl_6 , daß die

Korrelation zwischen den $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ - Oktaedern in einer Ebene stark, jedoch die der Oktaeder zwischen den Ebenen schwach ist.

Da auch in diesem Fall angenommen werden kann, daß das Rotationsphonon die Phasenumwandlungen bei T_{c1} und T_{c2} treibt, ist die Temperaturabhängigkeit der Energie dieser von vornherein weichen Schwingung am X - Punkt und am Γ - Punkt der Brillouinzone von Lynn et al.

(s. Abb. 18(b)) vermessen worden.

Nach den in Abb. 18(b) eingezeichneten Kurven sollte man erwarten, daß die Umwandlung in K_2ReCl_6 bei $T_{c1} = 110$ K von der Kondensation der Rotationsmode am Γ - Punkt getrieben wird, während die Phasenänderung bei $T_{c2} = 103$ K von der weichwerdenden A_{2g} - Komponente der Rotationsschwingung am X - Punkt induziert wird. Da sich jedoch die Fehlerbalken der Meßpunkte in der Nähe von T_{c1} und T_{c2} stark vergrößern, kann nicht eindeutig ausgesagt werden, welche Mode welchen Phasenübergang treibt. Es ist ebenso möglich, daß wie im Fall von K_2SnCl_6 von der Hochtemperaturphase her erst eine X - Punkt - Umwandlung erfolgt und danach bei T_{c2} eine Γ - Punkt - Transformation.

Für diesen Sachverhalt sprechen vorweggenommen die Ergebnisse der Ramanstreuung an K_2ReCl_6 , die in Kap. 7.3 vorgestellt werden.

Dagegen sprechen jedoch die Ergebnisse der elastischen Röntgenstreuung, die keine Überstrukturreflexe unterhalb T_{c1} in der Zwischenphase nachgewiesen haben (s. Abb. 10(b)). Der Autor dieser Veröffentlichung [13] macht keine Angaben über den Fehler in der Temperaturbestimmung; ein Temperaturgradient über der Probe oder von der Probe zum Meßfühler von nur ca. 5 K (realistischer Wert bei Röntgenmessungen in diesem Temperaturbereich) würde den Kristall von der Zwischenphase aus in eine andere Struktur überführen.

Elastische Neutronenstreuexperimente an K_2SnCl_6 - Pulver und Einkristallen von Boysen et al. [12] bestätigen die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen:

1. Bei der kritischen Temperatur $T_{c1} = 262$ K treten ebenfalls Überstrukturlinien auf, die auf eine Kondensation einer Schwingung am Rand der Brillouinzone schließen lassen und zu einer Vervielfachung des Volumens der primitiven Elementarzelle im reellen Raum führen.
2. Eine Zunahme der Intensität der Reflexe mit ungeraden Indizes bei $T_{c2} = 255$ K deutet auf eine Γ - Punkt - Kondensation einer Mode hin. Für die Raumgruppe der Tieftemperaturphase ($T < T_{c2}$) wird die Gruppe C_{2h}^5 ($P2_1/n$) vorgeschlagen.
3. Auch die Neutronenstreuexperimente können eine orthorhombische Zwischenphase nicht auflösen.
4. Die Neutronenstreuexperimente zeigen ebenfalls einen diffusen Untergrund, der auf eine inelastische Streuung der Neutronen mit energetisch tiefliegenden optischen Phononen schließen läßt und damit die A_2 - Komponente der Rotationsmode als möglichen Kandidaten für die displazive Umwandlung bei T_{c1} bestätigt. Die Energie dieser Mode am X - Punkt beträgt 25 cm^{-1} , die Dispersionskurve verläuft längs des Weges zum Γ - Punkt flach.

Leider liegen bisher keine Veröffentlichungen über die Temperaturabhängigkeit dieser Rotationsmode in den verschiedenen Phasen vor, die diese Mode eindeutig als die die Umwandlungen induzierende Schwingung identifizieren könnte.

Über die Ramanmessungen, die ebenfalls Aufschluß über die soft - mode geben können, wird in Kap. 7.3 berichtet.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß aufgrund der bisherigen Messungen an K_2SnCl_6 und K_2ReCl_6 noch keine eindeutige Aussage gemacht wird, welche Komponente der X - Punkt Kondensation der $[SnCl_6]^{2-}$ - Oktaeder in K_2SnCl_6 die Phasenumwandlung bei T_{c1} induziert, bzw. ob in K_2ReCl_6 der Phasenübergang bei T_{c1} von der Γ - Punkt- oder der X - Punkt Kondensation dieser Rotationsmode getrieben wird.

Gesucht wird eine Meßmethode, mit der sich indirekt diese Fragen beantworten lassen. Die im nächsten Kapitel vorgestellten Ergebnisse der Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten von K_2SnCl_6 und K_2ReCl_6 geben in der Tat mehr Aufschluß über diese Problemstellung.

6. BRILLOUINSTREUUNG AN A_2MX_6 - VERBINDUNGEN

Mit Hilfe der Brillouinstreuung lassen sich die Schallgeschwindigkeiten in isotropen und anisotropen Medien und damit auch die elastischen Konstanten in Festkörpern bestimmen.

Die Vorteile der inelastischen Lichtstreuung gegenüber anderen Meßmethoden, z.B. Ultraschallexperimente und Neutronenstreuung, liegen in der Verwendung kleiner Probenabmessungen; die experimentelle Handhabung ist im Vergleich zur Neutronenstreuung relativ einfach durchzuführen.

Der Nachteil inelastischer Lichtstreuung und Ultraschallmessungen besteht jedoch darin, daß man im Gegensatz zur Neutronenbeugung nur einen kleinen Bereich bezüglich der Phononenwellenzahlen in der Dispersionsrelation erfassen kann. Da bei der Lichtstreuung der Impulsübertrag der Photonen an die Phononen sehr klein ist, bei sichtbarem Licht liegt er in der Größenordnung 10^{-3} nm^{-1} , mißt man die akustischen und optischen Dispersionszweige nur in der Nähe des Zentrums der Brillouinzone ($\vec{q} \rightarrow 0$) aus; mit der inelastischen Neutronenstreuung läßt sich die Phononendispersionsrelation vollständig ausmessen, da man die Impulsüberträge der Neutronen im Bereich von $\vec{q} \rightarrow 0$ bis $\vec{q} \rightarrow \vec{q}_R$ (R = Rand der Brillouinzone) vorgeben kann.

Spielen insbesondere bei strukturellen Phasenumwandlungen weichwerdende akustische Phononen eine Rolle, so lassen sich diese mit der Lichtstreuung nur dann beobachten, wenn es sich um Γ - Punkt - Schwingungen handelt (ferroelastische Phasenübergänge).

Werden Phasenumwandlungen wie in K_2SnCl_6 oder K_2ReCl_6 von optischen Phononen getrieben, die zudem in der Hochtemperaturphase symmetrieverboten für die Ramanstreuung 1.Ordnung sind, so bietet sich die

Untersuchung der akustischen Schwingungen in der kubischen Phase an mit der Fragestellung, inwiefern die akustischen Moden von den in Frage kommenden weichwerdenden optischen Phononen beeinflusst werden können.

6.1 Experimenteller Aufbau

Der prinzipielle experimentelle Aufbau ist in Abb.19 für eine 90° - Streugeometrie wiedergegeben.

Als Lichtquelle dient ein Ar - Ionen Dauerstrichlaser, der eine maximale Ausgangsleistung von 1,2 W auf der grünen Linie ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$) liefert. Der Laser arbeitet im "single mode" TEM_{00} -Betrieb, lt. Herstellerangabe liegt die Linienbreite bei 10^{-3} cm^{-1} .

Der linear polarisierte Laserstrahl, dessen Polarisation mit einer nachfolgenden $\lambda/2$ - Platte gewählt werden kann, wird mit einer Sammellinse der Brennweite $f = 50 \text{ mm}$ in die Probe fokussiert. Die Probe selbst ist orientiert an einem drehbaren Goniometerkopf (s. auch Kap.6.2) befestigt, um die korrekte Streugeometrie zu gewährleisten. Probe und Probenhalter sind in eine Immersionsflüssigkeit, die dem jeweiligen Brechungsindex des Kristalls entspricht, getaucht; die Flüssigkeit in der Kupferkühlvette kann durch ein Peltierelement auf die gewünschte Temperatur abgekühlt werden. Der regelbare Temperaturbereich liegt zwischen 250 K und 320 K (Regelgenauigkeit $\pm 0,1 \text{ K}$), was für die Untersuchung des Kristalls K_2SnCl_6 ausreicht, da in diesem Fall die kritischen Temperaturen im Regelbereich liegen.

Bei Kristallen mit niedrigeren Phasenumwandlungstemperaturen (z.B. K_2ReCl_6) muß dieser Kryostat durch einen anderen ersetzt werden (z.B. Verdampferkryostat mit He - Gas als Wärmetauscher), weil bei sehr tiefen Temperaturen die Immersionsflüssigkeit gefriert und somit unerwünschte

Spannungen auf die Probe übertragen werden.

Das von der Probe unter einem Streuwinkel von 90° austretende Streulicht wird zunächst von einem Linsensystem der Brennweite $f_1 = 85 \text{ mm}$ auf eine "pin - hole" - Blende fokussiert und danach von einer weiteren Sammellinse ($f_2 = 400 \text{ mm}$) parallelisiert. Dieses sogenannte Raumfilter dient zur Unterdrückung von Streulicht, was nicht in der Probe durch den fokussierten Laserstrahl erzeugt wird, z.B. Streuung in der Flüssigkeit, Streuung an den Quarzfenstern.

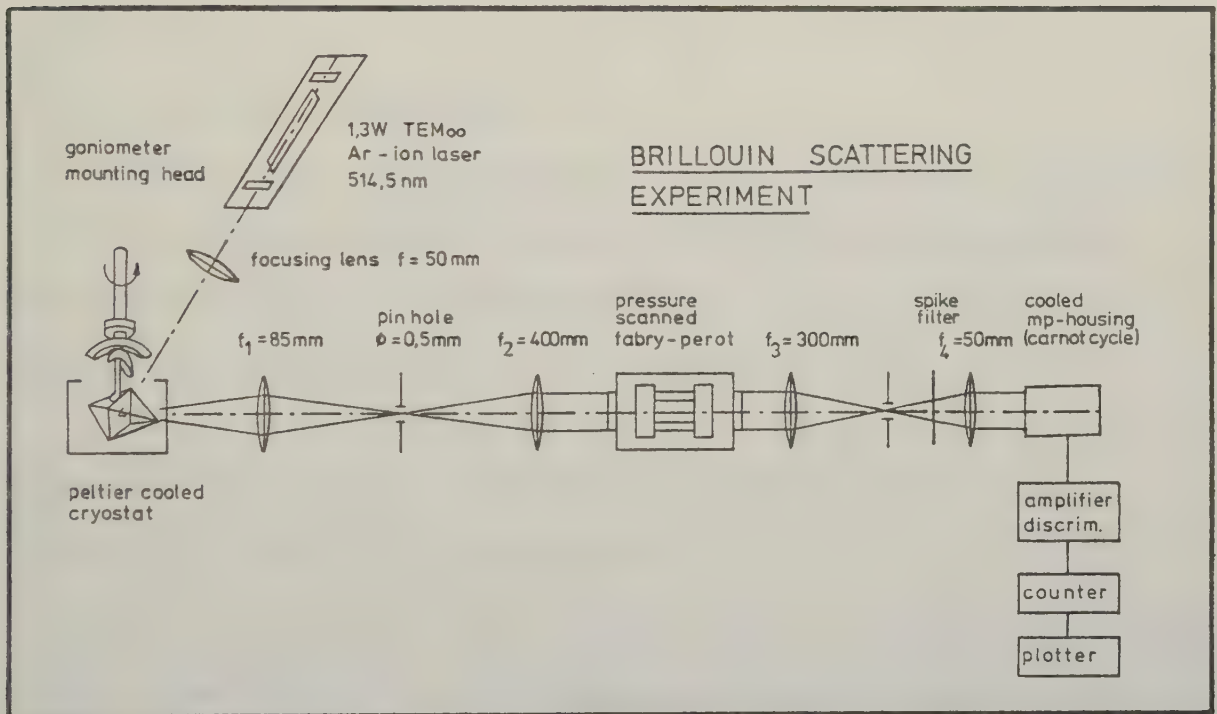


Abb. 19 : Schematischer Aufbau der 90° - Brillouinstreuapparatur

Bei der Dimensionierung dieses Raumfilters ist zu beachten, daß der Öffnungswinkel des zu spektroskopierenden Lichts nicht zu groß wird, da das einfallende Laserlicht vom Kristall stark anisotrop gestreut wird. Zum zweiten wird ein Teil der gesamten Apparatebreite $\Delta \tilde{\nu}$ von dem Durchmesser der Blende und der Brennweite der parallelisierenden Linse f_2

bestimmt [15]. Das parallele Lichtbündel wird dann in einem druck - gesteuerten Fabry - Perot - Interferometer frequenzmäßig analysiert und gelangt, nachdem es nochmals ein zweites Raumfilter mit der gleichen spektralen Bandbreite passiert hat, auf die Photokathode des gekühlten Sekundärelektronenvervielfachers.

Das zweite Raumfilter soll das zusätzliche Streulicht, was nicht von der Probe emittiert wird, nochmals selektieren. Ein schmalbandiges Interferenzfilter (Spike Filter $\Delta\lambda = 2,8 \text{ nm}$) verhindert, daß sowohl die im Laserrohr entstehenden Plasmalinien als auch mitangeregte Ramanlinien, die aufgrund ihrer relativ großen Linienbreite im Untergrund des Spektrums erscheinen können, nachgewiesen werden.

Die Photonen werden im Photomultiplier in elektrische Impulse gewandelt und mit der üblichen Nachweiselektronik bestehend aus Vorverstärker, Diskriminator und Zähler (System SSR 1110 , 1120) weiterverarbeitet. Das Spektrum wird auf einem y - t - Schreiber registriert.

Einige wichtige Daten des Interferometers und des gesamten Versuchsaufbaus sind in Tab.(11) zusammengefaßt.

Interferometer :	Plattenpaar mit dielektrischer Verspiegelung
	Durchmesser $\varnothing = 5 \text{ cm}$
	Reflektivität $R = 0,98$
	Finesse $F = 155$
	Etalonringe $d = 3 \text{ mm} , 5 \text{ mm} , 10 \text{ mm}$
	Steuerbereich $10^3 \dots 10^5 \text{ Pa}$
	Anzahl der Ordnungen $3 \dots 5$
Experiment :	Überalles - Finesse $F_{\text{tot}} = 55$
	Apparatebreite $\Delta\tilde{\nu} = 0,01 \text{ cm}^{-1}$
	mit Raumfilter wie oben beschrieben

Tab.(11) : Daten des Interferometers und des Versuchsaufbaus

Bei einer 180° - Rückstreuunganordnung, die bei Kühlung der Probe zu sehr tiefen Temperaturen hin erforderlich wird, ist der Anteil des elastisch und diffus gestreuten Lichts von Unebenheiten der Probenoberfläche und Streuung an den Kryostatenfenstern sehr groß. Bei einem einfachen Durchgang durch das Fabry - Perot - Interferometer würde dieser unerwünschte Streulichtanteil zu einem schlechten Kontrast im Spektrum führen. Um diesen Kontrast zu verbessern, bietet sich ein mehrmaliger Durchgang des parallelen Lichtbündels durch das Interferometer an. Jeder zusätzliche Durchgang erhöht den Kontrast um den Faktor 10 [16,17].

Abb. 20 zeigt einen Aufbau für einen fünffachen Durchgang, wie er zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten von K_2ReCl_6 Verwendung gefunden hat.

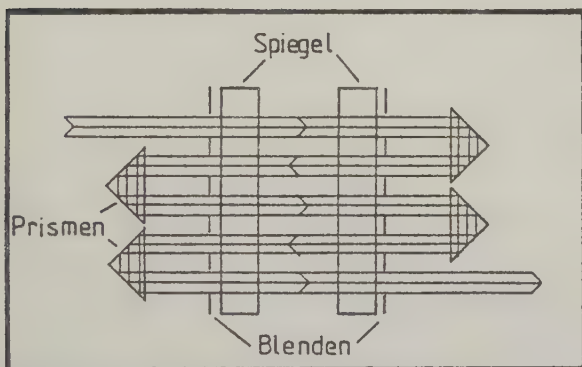


Abb. 20 : Anordnung für einen fünffachen Durchgang durch ein Fabry - Perot - Interferometer mittels Prismen (corner cubes)

Bei diesem Aufbau wird ein piezo - elektrisch gesteuertes Interferometer eingesetzt, um eine mehrmalige Aufaddition der Spektren zu ermöglichen, falls das Signal - zu - Rausch - Verhältnis bei einem einmaligen Lauf zu gering sein sollte.

6.2 Streugeometrie

Bei der inelastischen Lichtstreuung hängen die Frequenzverschiebungen $\Delta\bar{\nu}$ des gestreuten Lichts bezüglich der anregenden Laserfrequenz $\bar{\nu}_0$ von der Streugeometrie, d.h. von dem Streuwinkel θ zwischen einfallendem Wellenvektor $\vec{k}_i$ und dem gestreuten Wellenvektor $\vec{k}_s$ ab (s. Abb. 21).

Unter Berücksichtigung von ($\vec{q} \equiv \text{Phononenimpuls} / \hbar$)

$$\text{Impulserhaltungssatz} \quad \vec{k}_s = \vec{k}_i \pm \vec{q} \quad (34)$$

$$\text{Energieerhaltungssatz} \quad \bar{\nu}_s = \bar{\nu}_i \pm \Delta\bar{\nu} \quad (35)$$

ergibt sich folgende "Braggbedingung":

$$\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 (v_s/c_0) n 2 \sin (\theta/2) \quad (36)$$

mit $n = \text{Brechungsindex im Medium}$

$v_s = \text{Schallgeschwindigkeit im Medium}$

$\theta = \text{Streuwinkel zwischen } \vec{k}_s \text{ und } \vec{k}_i$

$c_0 = n \cdot c \text{ Phasengeschwindigkeit des Lichts im Vakuum}$

oder in Wellenlängen ausgedrückt:

$$\Delta\lambda = \lambda_0 (v_s/c_0) n 2 \sin (\theta/2) \quad (37)$$

Im Falle der akustischen Phononen ist die Energie außerdem aufgrund der Dispersion eine Funktion vom Wellenvektor $\vec{q}$ der Phononen, es gilt (langwelliger Grenzfall: $\vec{q} \rightarrow 0$) :

$$\omega(\vec{q}) \propto |\vec{q}| \quad (38)$$

Je nach Richtung des Phononenimpulses erwartet man eine Anisotropie der Energieverschiebungen der Phononen im Festkörper.

Bei kubischen Kristallen erfaßt man diese Anisotropie, wenn man z.B. unter einem Streuwinkel von 90° den Kristall um die $[1\bar{1}0]$ - Achse dreht und die Frequenzverschiebungen der longitudinalen und transversalen Phononen winkelabhängig mißt (s. Abb. 21).

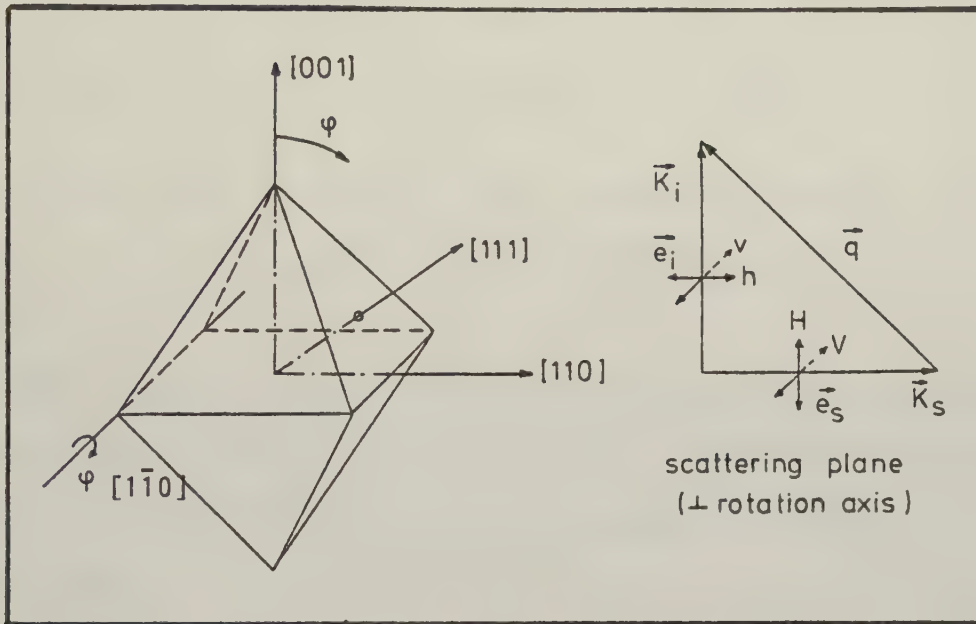


Abb. 21 : 90° - Streugeometrie zur Streuung an (001), (111) und (110) - Flächen von kubischen Kristallen durch Drehung des Kristalls um die $[1\bar{1}0]$ - Achse

In Abb. 21 liegt folgendes Koordinatensystem zu Grunde:

Die X - Achse liegt parallel zu $-\vec{k}_i$, die Y - Achse parallel zu $\vec{k}_s$, die Z - Achse zeigt in die Streuebene.

Bei 90° - Streuung erhält man für die Frequenzverschiebung aus Gl. (36) :

$$\Delta\bar{\nu}_{L,T}(\vec{q}, \theta = 90^\circ) = \nu_o(\sqrt{2}/c_o) \mp \nu_s(L,T) \quad (39)$$

mit den Indizes L und T für die longitudinalen und transversalen Phononen. Bei einer Drehung (Drehwinkel ϕ) um die $[1\bar{1}0]$ - Achse (s. Abb. 21)

sind die Schallgeschwindigkeiten $v_{L,T}$ mit den Matrixelementen c_{ij} des elastischen Tensors $\underline{C}$ folgendermaßen verknüpft [18] :

$$4 \rho v_{L,T1}^2(\phi) = (4c_{44} + c_{11} + c_{12}) - (2c_{44} + c_{12} - c_{11}) \cos^2 \phi \quad (40 a)$$

$$\pm \left\{ (c_{11} + c_{12})^2 + (2c_{44} + c_{12} - c_{11}) [(8c_{44} + 12c_{12} + 6c_{11}) \times \cos^2 \phi - (6c_{44} + 15c_{12} + 9c_{11}) \cos^4 \phi] \right\}^{1/2}$$

$$2 \rho v_{T2}^2 = (c_{11} - c_{12}) + (2c_{44} + c_{12} - c_{11}) \cos^2 \phi \quad (40 b)$$

Das $\pm$ Zeichen in der Gleichung (40 a) steht für v_L^2 und v_{T1}^2 , ρ ist die Dichte, c_{11} , c_{12} und c_{44} die elastischen Konstanten für einen kubischen Kristall.

Aus den Gleichungen (40 a) und (40 b) verifiziert man die bekannten Abhängigkeiten der rein longitudinalen und rein transversalen Schallgeschwindigkeiten bei den entsprechenden Drehwinkeln ausgehend von $\phi = 0$ für $\vec{q} \parallel [100]$:

$$\phi = 0^\circ: v_L^2 [001] = c_{11}/\rho; v_{T1}^2 [001] = v_{T2}^2 [001] = c_{44}/\rho \quad (41 a)$$

$$\phi = 90^\circ: v_L^2 [110] = (c_{11} + c_{12} + c_{44})/2\rho; v_{T1}^2 [110] = (c_{11} - c_{12})/2\rho$$

$$v_{T2}^2 [110] = c_{44}/\rho \quad (41 b)$$

$$\phi \approx 55^\circ: v_L^2 [111] = \{c_{11} + 2(c_{12} + 2c_{44})\}/3\rho \quad (41 c)$$

$$v_{T1}^2 [111] = v_{T2}^2 [111] = (c_{11} - c_{12} + c_{44})/3\rho$$

Die Bestimmung der Schallgeschwindigkeiten mit Hilfe der inelastischen Lichtstreuung unterliegt jedoch je nach Streuwinkel gewissen Auswahlregeln, so daß man bei gewählter Streugeometrie nicht den vollständigen Satz der Schallgeschwindigkeiten nach den Gleichungen (41 a) - (41 c) messen kann.

Die Intensität der Brillouinlinien hängt nämlich von der jeweiligen

Polarisationsrichtung des einfallenden Laserlichts und des gestreuten Lichts ($\vec{e}_i$, $\vec{e}_s$), von der Ausbreitungsrichtung ($\vec{q}$) der elastischen Wellen und den lokalen Verschiebungsvektoren ($\vec{u}$) ab [19] .

$$I_B \propto |\vec{e}_i \cdot \underline{I} \cdot \vec{e}_s|^2 \quad (42)$$

Der Streutensor $\underline{I}$ ist mit dem elasto - optischen Tensor $\underline{P}$ in folgender Weise verknüpft:

$$\vec{q} \vec{u} \underline{I} = \Sigma_{\alpha\alpha} \Sigma_{\beta\beta} P_{\alpha\beta rs} \epsilon_{rs} \quad (43)$$

ϵ_{rs} sind die Komponenten des Verschiebungs- (Verzerrungs) Tensors $\underline{\epsilon}$, $\Sigma_{\alpha\alpha}$, $\Sigma_{\beta\beta}$ sind die Diagonalelemente des dielektrischen Tensors $\underline{\Sigma}$; in kubischen Kristallsystemen sind diese Elemente gleich: $\Sigma_{\alpha\alpha} = \Sigma_{\beta\beta}$.

Man berechnet den Streutensor $\underline{I}$, indem man zunächst den Verschiebungstensor $\underline{\epsilon}$ ausrechnet über die Beziehungen:

$$\begin{aligned} \text{Diagonalelemente} \quad \epsilon_{\gamma\gamma} &= |\vec{q} \cdot \vec{u}| \hat{q}_\gamma \hat{u}_\gamma ; \quad \gamma, \delta = x, y, z \\ \text{Nichtdiagonalelemente} \quad \epsilon_{\gamma\delta} &= \epsilon_{\delta\gamma} = |\vec{q} \cdot \vec{u}| (\hat{q}_\gamma \hat{u}_\delta + \hat{q}_\delta \hat{u}_\gamma) \end{aligned}$$

Danach multipliziert man den Verschiebungstensor $\underline{\epsilon}$ mit dem elasto - optischen Tensor $\underline{P}$ und erhält nach Division durch das Skalarprodukt $\vec{q} \vec{u}$ den Streutensor $\underline{I}$.

In Tab.(12) sind die Streutensoren für einen kubischen Kristall angegeben.

Es gilt die Voigt'sche Indizierung: $\alpha\beta \rightarrow i$, $rs \rightarrow j$

(1 $\rightarrow$ 11 ; 2 $\rightarrow$ 22 ; 3 $\rightarrow$ 33 ; 4 $\rightarrow$ 23,32 ; 5 $\rightarrow$ 13,31 ; 6 $\rightarrow$ 12,21)

Mit diesen Streutensoren lassen sich die Auswahlregeln für die Brillouin-streuung z.B. für die 90°- Streugeometrie gemäß Gl.(42) berechnen (s. Tab.(13)).

<u>1. q = (1,0,0)</u> u = (1,0,0) longitudinal $pv^2 = C_{11}$ $T = \begin{pmatrix} p_{11} & 0 & 0 \\ 0 & p_{12} & 0 \\ 0 & 0 & p_{12} \end{pmatrix}$ u = (0,1,0) transversal 1 $pv^2 = C_{44}$ $T = \begin{pmatrix} 0 & p_{44} & 0 \\ p_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ u = (0,0,1) transversal 2 $pv^2 = C_{44}$ $T = \begin{pmatrix} 0 & 0 & p_{44} \\ 0 & 0 & 0 \\ p_{44} & 0 & 0 \end{pmatrix}$	u = (0,0,1) transversal 2 $pv^2 = C_{44}$ $T = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & p_{44} \\ 0 & 0 & p_{44} \\ p_{44} & p_{44} & 0 \end{pmatrix}$ <u>3. q = (1,1,1)</u> u = (1,1,1) longitudinal $pv^2 = (C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})/3$ $T = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} p_{11} + 2p_{12} & 2p_{44} & 2p_{44} \\ 2p_{44} & p_{11} + 2p_{12} & 2p_{44} \\ 2p_{44} & 2p_{44} & p_{11} + 2p_{12} \end{pmatrix}$ u = (1,-1,0) transversal 1 $pv^2 = (C_{11} - C_{12} + C_{44})/3$ $T = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} p_{11} - p_{12} & 0 & p_{44} \\ 0 & p_{12} - p_{11} & -p_{44} \\ p_{44} & -p_{44} & 0 \end{pmatrix}$ u = (1,1,-2) transversal 2 $pv^2 = (C_{11} - C_{12} + C_{44})/3$ $T = \frac{1}{\sqrt{18}} \begin{pmatrix} p_{11} - p_{12} & 2p_{44} & -p_{44} \\ 2p_{44} & p_{11} - p_{12} & -p_{44} \\ -p_{44} & -p_{44} & 2(p_{12} - p_{11}) \end{pmatrix}$
--	---

Tab.(12) : Streutensoren für longitudinale und transversale Schallausbreitung in kubischen Kristallen

polariz.	longitudinal	transverse (1)	transverse (2)
[001]	$pv_L^2 = C_{11}$	$pv_{T1}^2 = C_{44}$	$pv_{T2}^2 = C_{44}$
V _V	$\epsilon_0^2 p_{12}$	0	0
H _H	$\epsilon_0^2 (p_{11} - p_{12})/2$	0	0
V _H	0	0	$\epsilon_0^2 p_{44}/2$
H _V	0	0	$\epsilon_0^2 p_{44}/2$
[110]	$2pv_L^2 = C_{11} + C_{12} + 2C_{44}$	$2pv_{T1}^2 = C_{11} - C_{12}$	$pv_{T2}^2 = C_{44}$
V _V	$\epsilon_0^2 p_{12}$	0	0
H _H	$\epsilon_0^2 p_{44}$	0	0
V _H	0	0	$\epsilon_0^2 p_{44}/\sqrt{2}$
H _V	0	0	$\epsilon_0^2 p_{44}/\sqrt{2}$
[111]	$3pv_L^2 = C_{11} + 2(C_{12} + 2C_{44})$	$3pv_{T1}^2 = C_{11} - C_{12} + C_{44}$	$3pv_{T2}^2 = C_{11} - C_{12} + C_{44}$
V _V	$\epsilon_0^2 (p_{11} + 2p_{12} - 2p_{44})/3$	0	$\epsilon_0^2 (p_{11} - p_{12} - 2p_{44})$
H _H	$8\epsilon_0^2 p_{44}/9$	0	$\epsilon_0^2 (p_{11} - p_{12} - 2p_{44})$
V _H	0	$\epsilon_0^2 (\sqrt{2} + 1)(p_{11} - p_{12}) + (\sqrt{2} - 2)p_{44}$	0
H _V	0	$\epsilon_0^2 (\sqrt{2} - 1)(p_{11} - p_{12}) + (\sqrt{2} + 2)p_{44}$	0

Tab.(13) : Schallgeschwindigkeiten $v_{L,T}$ und Intensitäten der Brillouinlinien in kubischen Kristallen bei 90°-Streugeometrie

Hierbei bedeuten:

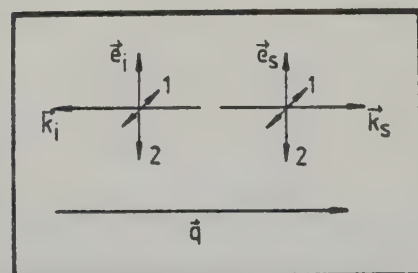
H, h - Polarisationsrichtung des Streulichts bzw. des anregenden Lichts in der Streuebene (vgl. Abb.21)

V, v - Polarisationsrichtung des Streulichts bzw. des anregenden Lichts senkrecht zur Streuebene

Um mit der Brillouinstreuung alle elastischen Konstanten von kubischen Kristallen unter Beachtung der Auswahlregeln (90° - Streuung) zu bestimmen, muß man mindestens zwei Messungen der longitudinalen und eine Messung der transversalen Phononen durchführen, z.B. $\vec{q}_L || [001]$ ergibt c_{11} , $\vec{q}_{T2} || [001]$ ergibt c_{44} und $\vec{q}_L || [110]$ ergibt $c_{11} + c_{12} + 2c_{44}$; mit den bekannten Werten von c_{11} und c_{44} läßt sich dann c_{12} berechnen.

Mit einer 180° - Rückstreuung erhält man die richtungsabhängigen Schallgeschwindigkeiten, indem man die gewünschte Streuebene als Kristalloberfläche präpariert. Jedoch unterliegt die Rückstreuung ebenfalls Auswahlregeln, die in Tab.(14) aufgeführt sind.

Polarisation	longitudinal	transversal 1	transversal 2
[001]	$\rho v_L^2 = c_{11}$	$\rho v_{T1}^2 = c_{44}$	$\rho v_{T2}^2 = c_{44}$
11	$E_0^2 p_{12}$	0	0
22	$E_0^2 p_{12}$	0	0
12	0	0	0
21	0	0	0
[110]	$2\rho v_L^2 = c_{11} + c_{12} + 2c_{44}$	$2\rho v_{T1}^2 = c_{11} - c_{12}$	$\rho v_{T2}^2 = c_{44}$
22	$E_0^2(p_{11} + p_{12} - 2p_{44})/2$	0	0
11	$E_0^2 p_{12}/2$	0	0
12	0	0	0
21	0	0	0
[111]	$3\rho v_L^2 = c_{11} + 2(c_{12} + c_{44})$	$3\rho v_{T1}^2 = c_{11} - c_{12} + c_{44}$	$3\rho v_{T2}^2 = c_{11} - c_{12} + c_{44}$
11	$E_0^2(p_{11} + 2p_{12} - 2p_{44})/3$	0	$E_0^2(p_{11} - p_{12} - 2p_{44})/3\sqrt{2}$
22	$E_0^2(p_{11} + 2p_{12} - 2p_{44})/3$	0	$E_0^2(p_{12} - p_{11} + 2p_{44})/3\sqrt{2}$
12	0	$E_0^2(p_{11} - p_{12} - 2p_{44})/3\sqrt{2}$	0
21	0	$E_0^2(p_{11} - p_{12} - 2p_{44})/3\sqrt{2}$	0



Tab.(14) : Brillouinintensitäten für kubische Kristalle bei einer 180° - Rückstreuung und Polarisationsvektoren

Je nach Beschaffenheit der Probe, insbesondere was die optische Absorption

betrifft, entscheidet man sich für die 90° - Streugeometrie oder bei starker Absorption für die 180° - Rückstreuung. Sollen außerdem die elastischen Konstanten bei sehr tiefen Temperaturen bestimmt werden, so bietet sich die Rückstreuordnung an, da bei Arbeiten ohne Immersionsflüssigkeit die Präparation des Kristalls bezüglich der Streuebene sehr kompliziert wird, wenn man berücksichtigt, daß einfallendes und gestreutes Licht zudem noch senkrecht zur Probenoberfläche einfallen und austreten sollte.

6.3 Experimentelle Ergebnisse der Brillouinstreuung

6.3.1 Raumtemperaturmessungen

Bevor die Temperaturabhängigkeiten der elastischen Konstanten von $K_2\text{SnCl}_6$ und $K_2\text{ReCl}_6$ vorgestellt werden, sollen die Daten bei Raumtemperatur bestimmt werden, um sie mit Literaturwerten anderer Substanzen vergleichen zu können.

Bei den Raumtemperaturmessungen wird die 90° - Streuanordnung wie oben beschrieben eingesetzt. Dabei mißt man in konstanten Drehwinkelabständen ϕ , z.B. alle 10° , die longitudinalen und transversalen Schallgeschwindigkeiten. Abb. 22 zeigt gemessene Spektren longitudinaler Phononen bei verschiedenen Drehwinkeln ϕ . Man erkennt deutlich die verschiedenen Linienverschiebungen bei unterschiedlichen Drehwinkeln.

Nachdem die Spektren einer vollen 360° - Drehung aufgenommen sind, trägt man die Frequenzverschiebungen $\Delta\bar{\nu}$ als Funktion des Drehwinkels ϕ auf und erhält somit einen funktionalen Zusammenhang gemäß den Gleichungen (40 a) und (40 b).

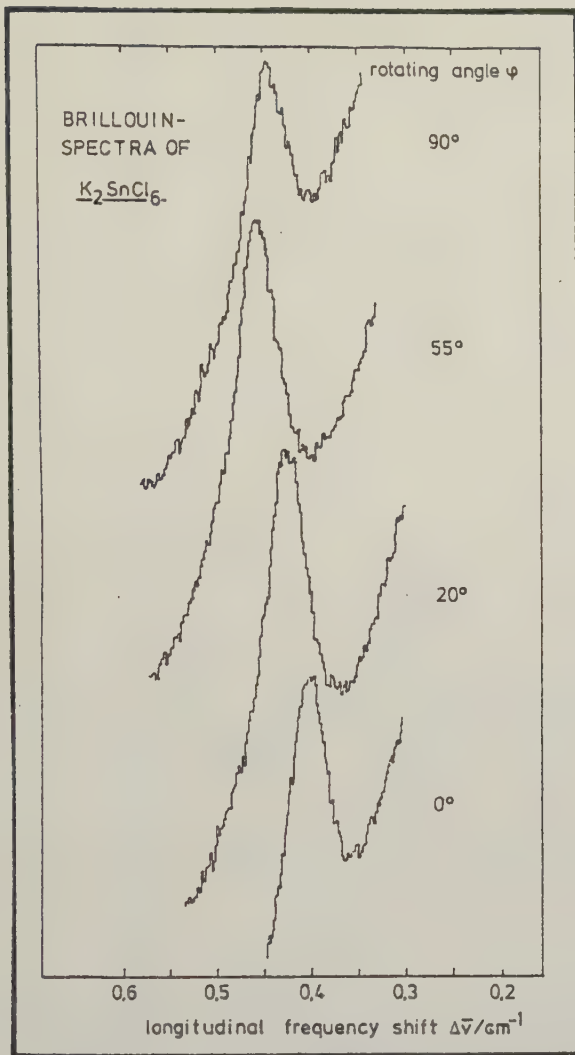


Abb. 22 : Einige ausgewählte Brillouinspektren von K_2SnCl_6 bei Raumtemperatur;
 $\Delta\bar{\nu} = f(\phi)$

Zur Berechnung der elastischen Konstanten benötigt man die exakten Frequenzverschiebungen $\Delta\bar{\nu}$ der Brillouinlinien in die $[001]$ -, $[111]$ - und $[110]$ - Richtungen, welche teilweise Extremwerte der Gleichungen (40 a) und (40 b) darstellen (s. Abb. 23). In der Nähe dieser Maxima und Minima werden mehrere Spektren aufgenommen, um die Punkte in Abb. 23 besser mit den Gleichungen (40 a) und (40 b) fitten zu können.

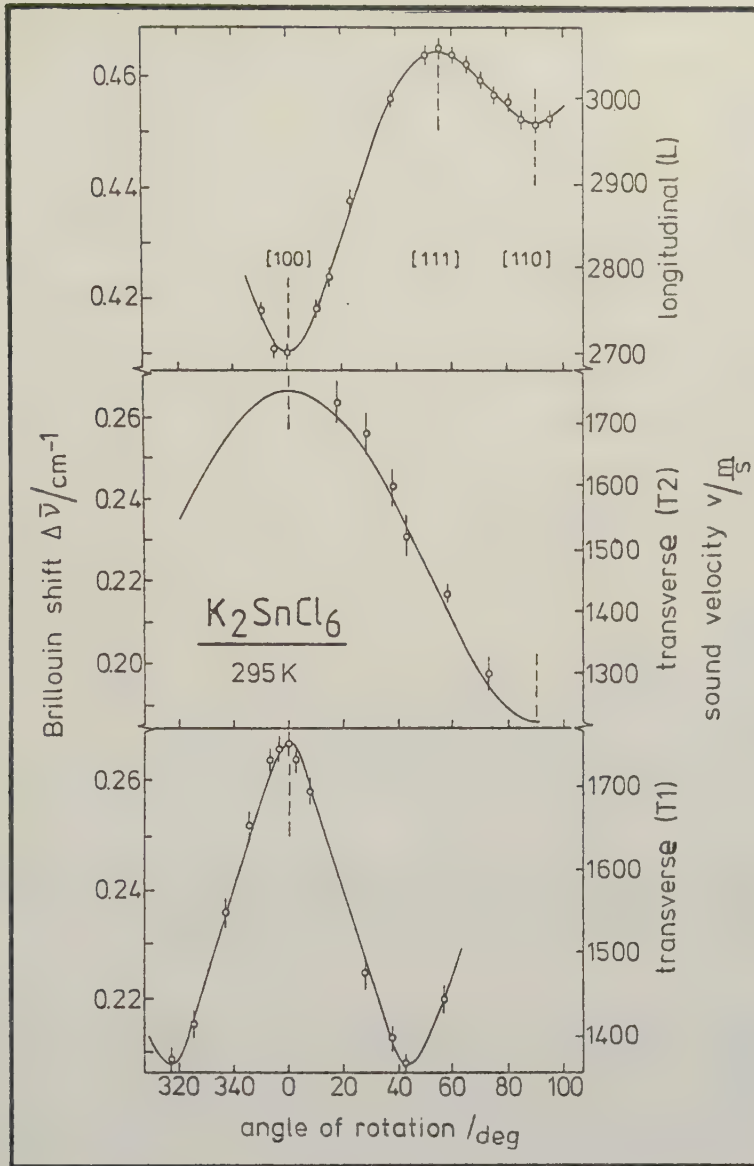


Abb. 23 : Drehwinkelabhängigkeit der Brillouinlinienverschiebungen von K_2SnCl_6 bei Raumtemperatur ; $\Delta\bar{\nu} = f(\phi)$

Das gleiche Verfahren wird angewendet, um die elastischen Daten der Hexahalogenometallate $(NH_4)_2SnCl_6$, K_2ReCl_6 (s. Abb. 24) und $(NH_4)_2SiF_6$ zusätzlich zu bestimmen. In Tab.(15) sind die Daten dieser Verbindungen zusammengefaßt.

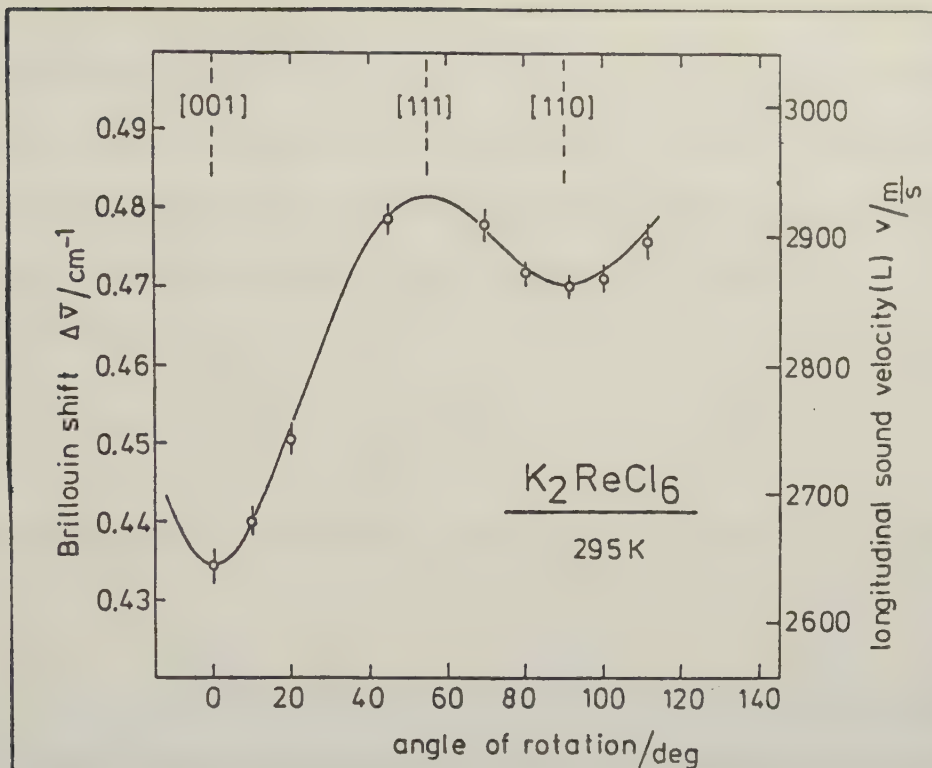


Abb. 24 : Drehwinkelabhängigkeit der longitudinalen Moden von K_2ReCl_6 $\Delta \bar{\nu} = f(\phi)$ bei Zimmertemperatur

crystal	refractive index n ($\lambda = 514 \text{ nm}$)	density $\rho / \text{g cm}^{-3}$	elastic constants / GPa				ratio of elasto optic coefficients $ p_{12}/p_{44} $	compressibility $\kappa / (\text{TPa})^{-1}$
			C_{11}	C_{12}	C_{44}	$C_{12} + 2C_{44}$		
K_2SnCl_6	1.657	2.71	19.7	11.4	8.4	28.2	6.24	70.6
K_2ReCl_6	1.788	3.34	23.5	12.9	9.3	31.5	2.11	60.9
$(NH_4)_2SnCl_6$	1.690	2.41	21.9	10.6	9.7	30.0	0.82	69.6
$(NH_4)_2SiF_6$	1.369	2.01	22.5	9.3 ⁺⁾	6.4 ⁺⁾	21.6	—	72.8
NaCl ²⁰⁾	1.544	2.16	47.6	13.2	12.7	38.6	14.50	40.5

Tab.(15) : Elastische Konstanten, Kompressibilitäten und Verhältnisse elasto - optischer Konstanten einiger Hexahalogenometallate bei Raumtemperatur; zum Vergleich sind die Daten von NaCl aufgeführt

+) Ultraschallmessungen [23]

Die Verhältnisse der elasto - optischen Konstanten $|p_{12}/p_{44}|$ sind aus den Intensitäten der Brillouinlinien gemäß Gl.(43) der longitudinalen und transversalen Phononen in [001]- Richtung gebildet. Eine Berechnung der einzelnen elasto - optischen Konstante p_{ij} ist nicht möglich, da es sich bei den gemessenen Intensitäten nicht um Absolutwerte handelt. Zusätzlich ist die Kompressibilität aus dem Bulk - Modulus $B(c_{ij})$ für kubische Kristalle angegeben [22] :

$$\kappa = 1/B = 3/(c_{11} + 2c_{12}) \quad (44)$$

Die Brechungsindizes sind für die grüne Wellenlänge des Lasers aufgelistet.

Die Verbindung $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ zeigt bezüglich der Drehwinkelabhängigkeit der longitudinalen Schallgeschwindigkeiten eine sehr schwache Anisotropie, die Werte in den [001]- , [111]- und [110]- Richtungen sind nahezu identisch. Dieses quasiisotrope Verhalten führt zu einer Identität von c_{11} und $c_{12} + 2c_{44}$.

Die elastischen Daten der vermessenen Hexahalogometallaten sind vergleichbar mit denjenigen anderer Ionenkristalle, z.B. NaCl (s. Tab.(15)).

6.3.2 Fehlerbetrachtung

Die Meßfehler entstehen einmal durch den endlichen Öffnungswinkel $\Delta\theta$ des Streulichts, der zu einer Abweichung der exakten 90° - Streugeometrie führt. Man erhält aus Gl.(36) für eine realistische Streuwinkeltoleranz von $\Delta\theta = 1^\circ$ durch Differentiation dieser Gleichung einen Fehler bezüglich der Schallgeschwindigkeiten von $\Delta v_s/v_s = 0,0087$, was einem Fehler in den elastischen Konstanten von $\Delta c_{ij}/c_{ij} = 0,017$ entspricht.

Durch diesen endlichen Öffnungswinkel wird auch das Streulicht von solchen Phononen detektiert, deren Wellenvektor $\vec{q}$ eine Abweichung von der gewünschten Richtung innerhalb des Öffnungswinkels aufweist.

Man erwartet demnach eine Linienverbreiterung hervorgerufen durch solche Phononen, die innerhalb dieser Winkeltoleranz erzeugt werden.

Zum zweiten entsteht ein weiterer Fehleranteil durch die nichtlineare Druckvariation zwischen den Spiegeln des Interferometers. Dieser Effekt äußert sich in einer Unsicherheit der Frequenzverschiebung $\Delta\bar{\nu}$ aufeinanderfolgender Ordnungen in den Spektren. Dieser Fehlerbeitrag ist jedoch im Vergleich zum Streuwinkelfehler sehr klein, er liegt in der Größenordnung von $\Delta c_{ij} \cong 0,005$.

Man erwartet insgesamt einen maximalen relativen Fehler, der in der Größenordnung $\Delta c_{ij}/c_{ij} \cong 0,02$ liegt, welcher für die Brillouinstreuung durchaus typisch ist.

6.3.3 Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten von K_2SnCl_6

Die Temperaturabhängigkeit der Brillouin - Linienverschiebungen $\Delta\bar{\nu}$ ist mit dem experimentellen Aufbau gemäß Abb. 19 gemessen worden. Um die exakte Streugeometrie einzuhalten, wird vor Beginn der temperaturabhängigen Messungen die Drehwinkelvariation $\Delta\bar{\nu} = f(\phi)$ der Brillouinlinien in der Nähe von $\vec{q} \parallel [001]$ und $\vec{q} \parallel [110]$ bestimmt und danach bei der jeweiligen maximalen Verschiebung der korrekte Drehwinkel ϕ eingestellt (vgl. Abb. 23).

Die Temperaturabhängigkeit der Linienverschiebungen $\Delta\bar{\nu} = f(T)$ zeigt Abb. 25(a), der daraus berechnete Verlauf der symmetrieadaptierten elastischen Konstanten $c_T = f(T)$ ist in Abb. 25(b) dargestellt.

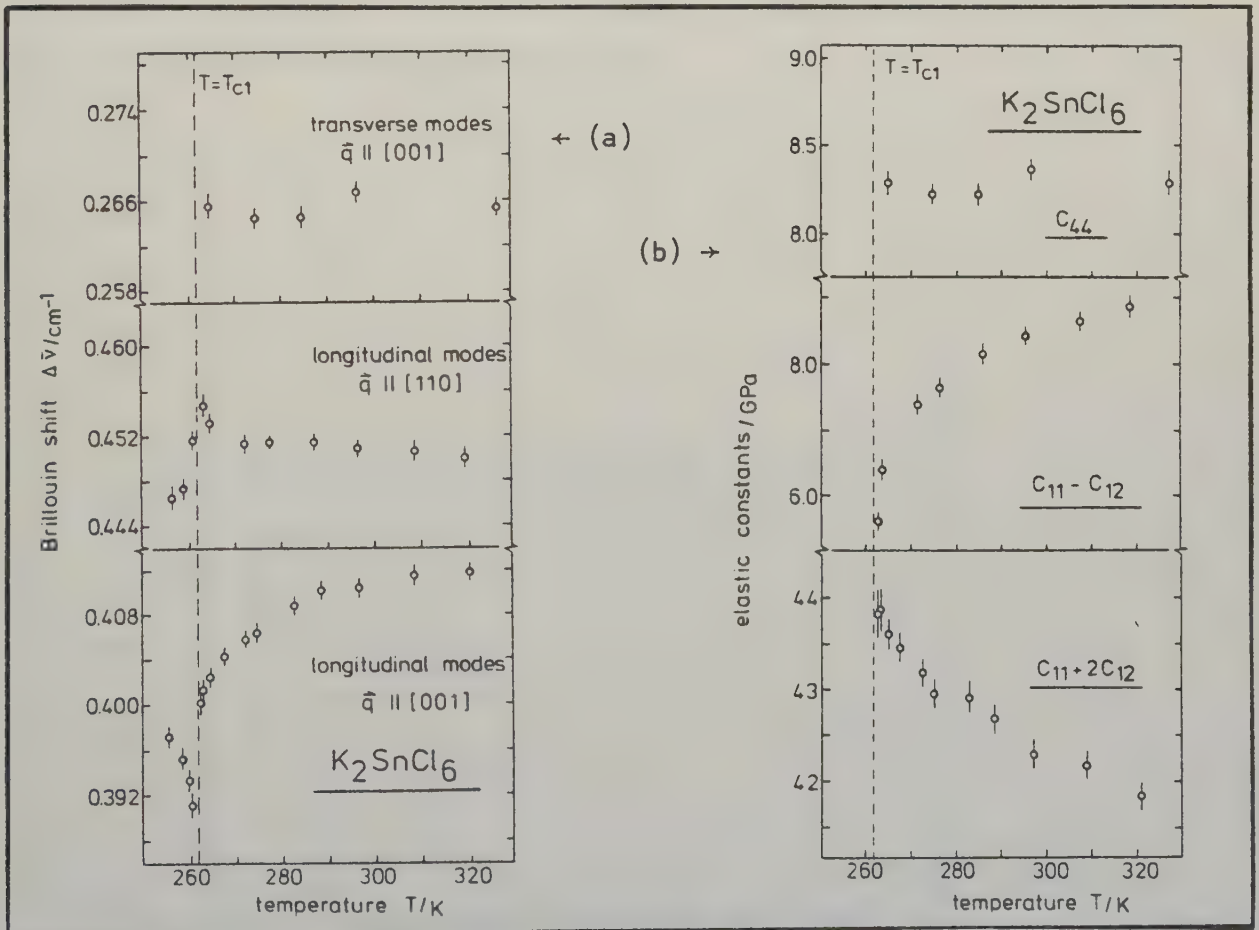


Abb. 25 : (a) Temperaturabhängigkeit der Brillouinlinienverschiebungen in K_2SnCl_6
 (b) Temperaturverlauf der symmetrieadaptierten elastischen Konstanten von K_2SnCl_6

Die symmetrieadaptierten elastischen Konstanten c_T

$$c_T \propto c_{44} \quad , \quad c_E \propto c_{11} - c_{12} \quad , \quad c_A \propto c_{11} + 2c_{12} \quad (45)$$

beschreiben den Zusammenhang zwischen Spannung und Verzerrung in einem kubischen Kristall: (vgl. auch Kap. 6.3.4)

Scherung $\rightarrow c_T$

axiale Kontraktion in einer Richtung bei gleichzeitiger Ausdehnung in einer dazu senkrecht stehenden Richtung $\rightarrow c_E$

homogene Kontraktion $\rightarrow c_A$

Im Vergleich zu einem Kristall, der keine displazive Phasenumwandlung durchläuft, z.B. $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (s. Abb. 26), fällt auf, daß die elastischen Konstante $c_{11} - c_{12}$ von K_2SnCl_6 anomal mit abnehmender Temperatur verläuft, die Abnahme mit fallender Temperatur beginnt schon ca. 50 K oberhalb der Umwandlungstemperatur bei T_{c1} .

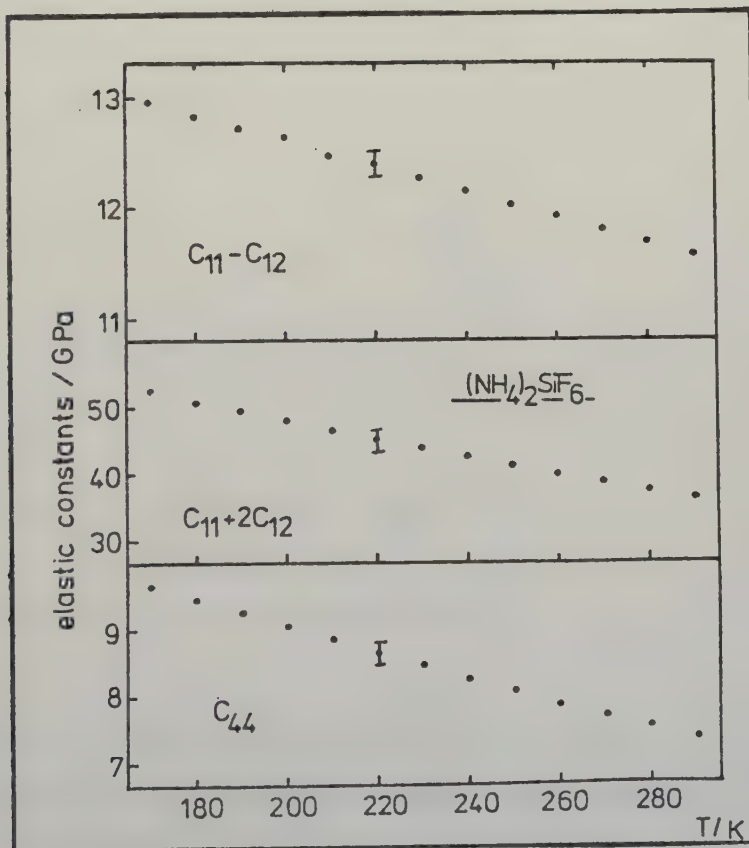


Abb. 26 : Symmetrieadaptierte elastische Konstanten von $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 = f(T)$ nach [25]

Der Bulk - Modulus $B \propto c_{11} + 2c_{12}$ steigt dagegen wie in $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ mit fallender Temperatur an, was einer Abnahme der Kompressibilität $\kappa = 1/B$ entspricht. Auch die elastische Scherkonstante c_{44} zeigt keinen anomalen Verlauf oberhalb T_{c1} innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen. Eine Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten von K_2SnCl_6 von Pelzl et al. [23] bestätigen die Ergebnisse der Brillouinstreuung (s. Abb. 27).

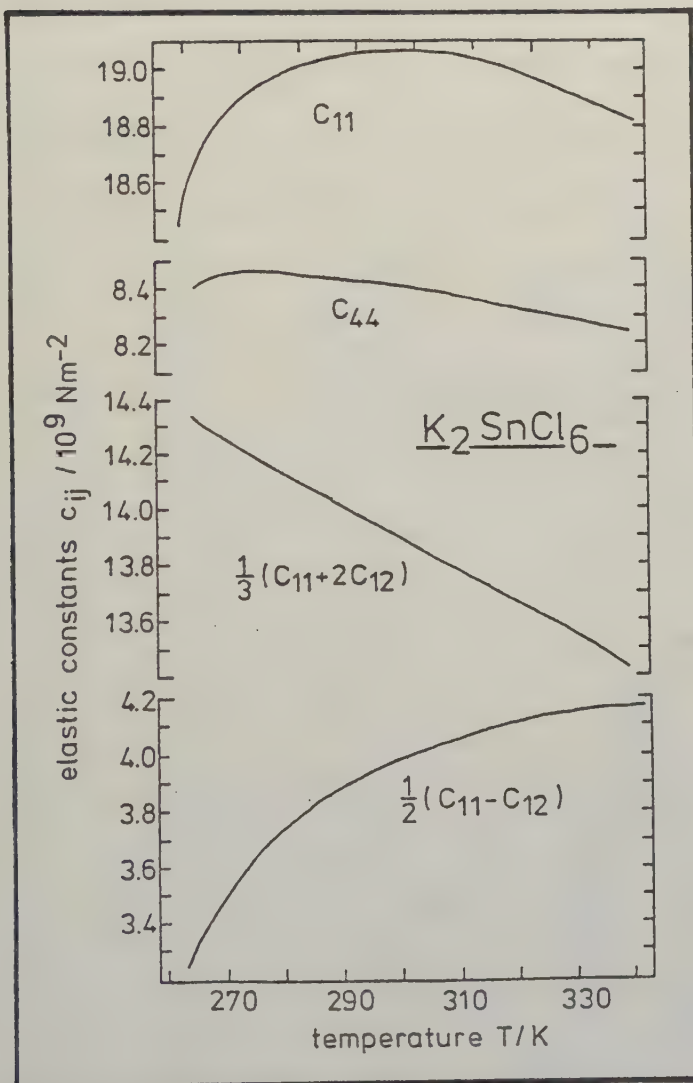


Abb. 27 :

Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten von K_2SnCl_6 gemessen mit Ultraschall [23]

Da die Ultraschallmeßmethode kleinere Abweichungen der Schallausbreitungsgeschwindigkeiten aufgrund des kleineren Meßfehlers genauer

bestimmen kann, ist im Gegensatz zur Brillouinstreuung eine geringe Abnahme von c_{44} kurz oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur T_{c1} gemessen worden. Diese Abnahme von c_{44} ist aber um eine Größenordnung kleiner als diejenige von $c_E \propto c_{11} - c_{12}$, was innerhalb der Fehlertoleranz der Lichtstreuung liegt.

In unmittelbarer Umgebung von T_{c1} fanden Pelzl et al. einen Knick in der longitudinalen Schallausbreitungsgeschwindigkeit in [100]-Richtung, verbunden mit einer Temperaturhysterese in einem Gebiet von 1,5 K um T_{c1} (s. Abb. 28), während die transversale Geschwindigkeit $v_T([100])$ dieses Gebiet ohne Änderung durchläuft.

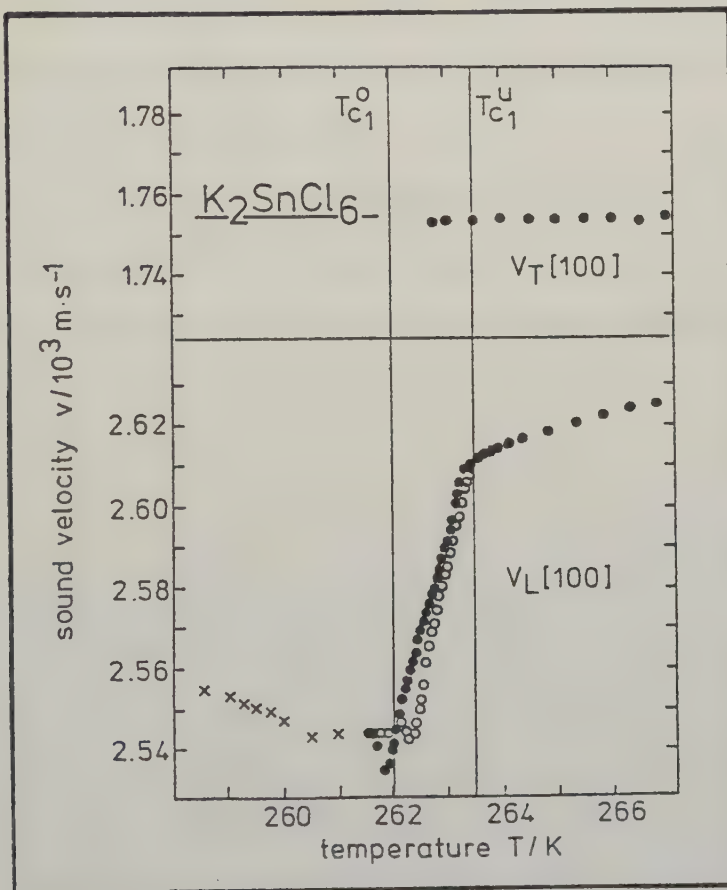


Abb. 28 : Schallausbreitung der longitudinalen und transversalen Moden in K_2SnCl_6 als Funktion der Temperatur in der Umgebung von $T_{c1} = 262 \text{ K}$ gemessen mit Ultraschall [23]

Dieser Effekt kann mit der inelastischen Lichtstreuung nicht aufgelöst werden, da diese Methode zu unempfindlich ist, jedoch erkennt man einen Sprung der Schallgeschwindigkeit $v_L([100])$ von gleicher Größenordnung in Abb. 25(a).

Doppelbrechungsmessungen von Bertels [24] haben in der Umgebung von T_{C1} einen anomalen Peak nachgewiesen, der ebenfalls von einer Temperaturhysterese (ca. 2 K) begleitet ist. Dieses Verhalten kann sicherlich auf den gleichen Ursprung zurückgeführt werden wie der Verlauf der longitudinalen Schallausbreitung in $[100]$ -Richtung zwischen T_{C1}^O und T_{C1}^U . Ob es sich in diesem Temperaturintervall um eine Mischung zweier Phasen oder um eine durch den Kristall laufende Phasenumwandlungsfront handelt oder sogar um eine zusätzliche Zwischenphase, kann bisher noch nicht eindeutig entschieden werden.

Die auftretende reproduzierbare Temperaturhysterese in den Ultraschall- und Doppelbrechungsmessungen deutet jedoch auf eine Phasenumwandlung von schwach erster Ordnung im Sinne der Landau - Theorie hin.

6.3.4 Diskussion der Meßergebnisse von K_2SnCl_6

Die experimentellen Ergebnisse der Brillouinstreuung an K_2SnCl_6 geben Anlaß zu der Frage, ob man aus den elastischen Anomalien in dieser Verbindung Informationen über den Ablauf der Phasenumwandlung bei der kritischen Temperatur T_{c1} erhalten kann. Bei der Interpretation der Meßergebnisse wird sich herausstellen, daß diese akustische Anomalie von K_2SnCl_6 in der kubischen Hochtemperaturphase ein Kriterium darstellt, welche Komponente der Rotationsmode die Phasenumwandlung am X - Punkt der Brillouinzone treibt.

Das starke Weichwerden der symmetrieadaptierten elastischen Konstanten $c_E \propto c_{11} - c_{12}$ legt die Vermutung nahe, daß die durch die langwelligen akustischen Phononen angeregten Verzerrungen $\underline{\epsilon}$ des Kristallgitters mit der kondensierenden $[SnCl_6]^{2-}$ - Rotationsmode in Wechselwirkung tritt. Eine Diskussion dieser Kopplung wurde in der Vergangenheit schon von Pytte [36,37] für die ferroelektrischen und strukturellen Phasenübergänge in Perowskiten durchgeführt.

Die durch die Phononen angeregten kleinen elastischen Verzerrungen $\underline{\epsilon}$ ($\epsilon \ll 1$) lassen sich in einen homogenen, statischen Beitrag und in einen dynamischen, fluktuierenden Anteil zerlegen (s. Anhang). Pelzl et al. [23] haben mit Hilfe von Ultraschallmessungen nachgewiesen, daß die Dämpfung α der Schallwellen, die durch den dynamischen Beitrag der Verzerrungen hervorgerufen wird, erst im kritischen Bereich kurz oberhalb T_{c1} anomal wird (s. Abb. 29). Da jedoch die elastische Konstante c_E schon weit oberhalb der Umwandlungstemperatur T_{c1} in der kubischen Phase renormiert wird, ist die Annahme sicherlich gerechtfertigt, daß man bei der Deutung der elastischen Anomalie in K_2SnCl_6 nur das statische, homogene Verzerrungsfeld berücksichtigt.

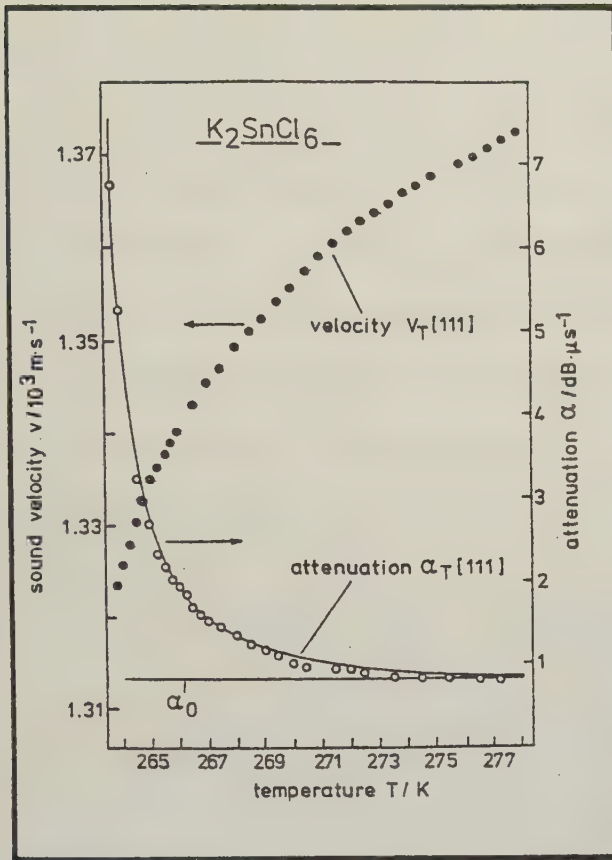


Abb. 29 :

Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit $v_T[111]$ und der Dämpfung der transversal akustischen Moden $\vec{q}||[111]$ in K_2SnCl_6 nach Pelzl et al.[23]

Die gesamte zu untersuchende Hamiltonfunktion H^{tot} setzt sich folgendermaßen zusammen (H_0 ungestörte Hamiltonfunktion):

$$H^{\text{tot}} = H^{\text{int}} + H^{\text{elast}} + H^{\text{fluc}} + H_0 \quad (46)$$

H^{int} beschreibt den Anteil der Hamiltonfunktion H^{tot} , der die Kopplung des homogenen elastischen Verzerrungsfeldes $\underline{\epsilon}$ an die lokalen Normalkoordinaten Q_α der Rotationsmode (s. Abb.7) enthält ; H^{elast} gibt die elastische Energie des Kristalls an, die Wechselwirkungen der dynamischen Fluktuationen des elastischen Verzerrungsfeldes mit den Normalkoordinaten der Rotationsmode ist in H^{fluc} berücksichtigt. Bei der folgenden Analyse wird aus den oben genannten Gründen der letzte Beitrag H^{fluc} in Gl.(46) nicht weiter behandelt. Die Herleitung der einzelnen Hamiltonfunktionen ist dem Anhang zu entnehmen.

Die totale Hamiltonfunktion muß in der kubischen Phase invariant sein gegenüber den Symmetrieoperationen der Punktgruppe O_h . Es treten deshalb in H^{int} und in H^{elast} nur solche Kopplungen auf, die bestimmten Symmetrieforderungen genügen müssen: Das Produkt der irreduziblen Darstellungen, nach denen sich die einzelnen Kopplungsbeiträge transformieren, muß die Einheitsdarstellung enthalten. Unter dieser Voraussetzung enthält H^{int} in niedrigster Näherung die Kopplung des homogenen elastischen Verzerrungsfeldes an die Quadrate der Fluktuationen des Ordnungsparameters (s. Anhang) :

$$H^{\text{int}} = -g_A Q_{A_{1g}}^2 \epsilon_{A_{1g}} - g_E Q_{E_g}^2 \epsilon_{E_g} - g_T Q_{T_{2g}}^2 \epsilon_{T_{2g}} \quad (47)$$

$$\begin{aligned} &= -g_A \sum_1 [Q_x^2(1) + Q_y^2(1) + Q_z^2(1)] \epsilon_1 \\ &\quad - g_E \sum_1 \{ [2Q_z^2(1) - Q_x^2(1) - Q_y^2(1)] \epsilon_3 + \sqrt{3} [Q_x^2(1) - Q_y^2(1)] \epsilon_3 \} \\ &\quad - g_T \sum_1 [Q_y(1)Q_z(1)\epsilon_4 + Q_z(1)Q_x(1)\epsilon_5 + Q_x(1)Q_y(1)\epsilon_6] \end{aligned}$$

mit $\epsilon_{\Gamma, \gamma}$:

$$\epsilon_{A_{1g}} = \epsilon_1 = (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz})/\sqrt{3} \quad (48a)$$

$$\epsilon_{E_g} = \{\epsilon_2, \epsilon_3\} = [2\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}, \sqrt{3}(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})]/\sqrt{6} \quad (48b)$$

$$\epsilon_{T_{2g}} = \{\epsilon_4, \epsilon_5, \epsilon_6\} = [(\epsilon_{yz} + \epsilon_{zy}), (\epsilon_{zx} + \epsilon_{xz}), (\epsilon_{xy} + \epsilon_{yx})]/\sqrt{2} \quad (48c)$$

Die elastische Energie H^{elast} berechnet sich zu:

$$H^{\text{elast}} = \frac{1}{2} N \sum_{\Gamma} c_{\Gamma} \epsilon_{\Gamma}^2 = \frac{1}{2} V [c_A \epsilon_{A_{1g}}^2 + c_E \epsilon_{E_g}^2 + c_T \epsilon_{T_{2g}}^2] \quad (49)$$

mit c_{Γ} :

$$c_A = (V/N)(c_{11} + 2c_{12}) ; c_E = (V/N)(c_{11} - c_{12}) ; c_T = (V/N) c_{44} \quad (50)$$

Bei einer Γ - Punkt Kondensation der Rotationsmode transformieren sich die lokalen Normalkoordinaten wie die Darstellung T_{1g} in O_h . Das

direkte Produkt

$$(\Gamma T_{1g} \times \Gamma T_{1g}) = \Gamma A_{1g} + \Gamma E_g + \Gamma T_{2g} \quad (51)$$

enthält die Darstellungen $\Gamma = A_{1g}$, E_g und T_{2g} , nach denen sich das homogene elastische Verzerrungsfeld (s. Gl.(48)) transformiert. Die elastische Energie H^{elast} entspricht der in Gl.(49) angegebenen Hamiltonfunktion.

Daraus folgt, daß bei einer Γ - Punkt Kondensation alle drei symmetrieadaptierten elastischen Konstanten c_T renormiert werden können.

Im Fall von K_2SnCl_6 induziert die weichwerdende Rotationsschwingung am X - Punkt die Phasenumwandlung. Das direkte Produkt der kleinen Darstellungen

$$(\chi A_{2g} \times \chi A_{2g}) = \Gamma A_{1g} + \Gamma E_g + \text{X-Darstellungen} \quad (52a)$$

$$(\chi E_g \times \chi E_g) = \Gamma A_{1g} + \Gamma E_g + \Gamma T_{1g} + \text{X-Darst.} \quad (52b)$$

enthält sowohl Darstellungen am Γ - Punkt als auch solche am X - Punkt der Brillouinzone [5]. Die Γ - Punkt Darstellungen können an das homogene elastische Verzerrungsfeld koppeln und somit die elastische Energie für eine X - Punkt Kondensation bestimmen:

1. verantwortliche Normalcoordinate ist $Q_{\chi A_{2g}}$:

$$H_{A_{2g}}^{\text{elast}} = \frac{1}{2} N (c_A \epsilon_{A_{1g}}^2 + c_E \epsilon_{E_g}^2) \quad (53a)$$

2. verantwortliche Normalcoordinate ist $Q_{\chi E_g}$:

$$H_{E_g}^{\text{elast}} = \frac{1}{2} N (c_A \epsilon_{A_{1g}}^2 + c_E \epsilon_{E_g}^2 + c_T \epsilon_{T_{2g}}^2) \quad (53b)$$

Das bedeutet aber, daß nur die elastischen Konstanten c_A und c_E in der kubischen Hochtemperaturphase renormiert werden können, falls die Umwandlung von der χA_{2g} - Komponente der Rotationsmode getrieben wird (Gl.(53a)). Bei einer χE_g - Kondensation hingegen erwartet man wie im Fall der Γ - Punkt Kondensation eine Renormierung aller elasti-

schen Konstanten c_A , c_E und c_T . Dieses Ergebnis ist in Tab.(16) zusammengefaßt.

Darstellung des Ordnungsparameters	elastische Anomalien
XA_{2g}	c_A, c_E
XE_g	c_A, c_E, c_T
ΓT_{1g}	c_A, c_E, c_T

Tab.(16) : Darstellung des Ordnungsparameters und damit verbundene elastische Anomalien

$$c_A \propto c_{11} + 2c_{12} ; c_E \propto c_{11} - c_{12} ; c_T \propto c_{44}$$

Die experimentellen Meßergebnisse von K_2SnCl_6 (s. Abb. 25(b)) zeigen, daß oberhalb T_{c1} nur die elastische Konstante $c_E \propto c_{11} - c_{12}$ weich wird, woraus man mit Tab.(16) schließen kann, daß die Phasenumwandlung von der XA_{2g} -Komponente der $[SnCl_6]^{2-}$ -Rotationsmode getrieben wird. Eine explizite Kalkulation der akustischen Anomalien [21] liefert die Temperaturabhängigkeit von c_E oberhalb T_{c1} :

$$c_E(T) \propto c_E^{(0)} - \frac{T}{\sqrt{T-T_{c1}}} \quad (54)$$

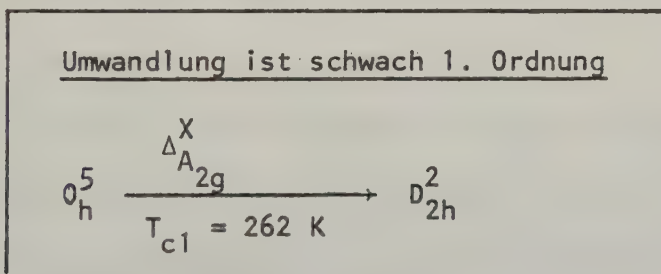
Dieser Zusammenhang fittet die gemessene Temperaturabhängigkeit von c_E in Abb. 25(b). Die Renormierung der elastischen Konstanten $c_A \propto c_{11} + 2c_{12}$ liegt in allen drei Fällen vor und kann deshalb nicht zur Unterscheidung dieser Fälle herangezogen werden.

Mit diesen Ergebnissen lassen sich ebenfalls Aussagen gewinnen über die möglichen Raumgruppen der Zwischenphase von K_2SnCl_6 . Tab.(17) ist ein Auszug aus Tab.(10), Kap.4 .

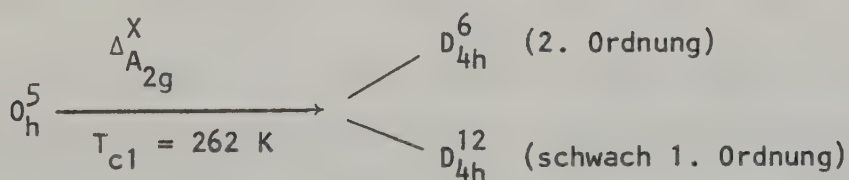
Unterräume Ω_v von Ω_T^q	Raumgruppen der Zwischenphase und Ordnung der Umwandlung
$A_1=A_2=0 \neq A_3$	D_{4h}^6 T_h^2
$A_1=A_2=A_3 \neq 0$	
$A_1=A_2 \neq 0 = A_3$	D_{4h}^{12} D_{2h}^2
$A_1 \neq A_2 \neq 0 = A_3$	
$A_1=A_2 \neq A_3 \neq 0$	
$A_1 \neq A_2 \neq A_3 \neq 0$	
	2. Ordnung
	schwach 1. Ordnung

Tab.(17) : Mögliche Raumgruppen der Zwischenphase von K_2SnCl_6 , die durch die XA_{2g} -Komponente der Rotationsmode induziert werden (Auszug aus Tab.(10))

In Verbindung mit den Röntgen- und NQR - Daten, die eine orthorhombische Zwischenphase gefunden haben, schlagen die experimentellen Ergebnisse der Brillouinstreuung folgenden Ablauf der strukturellen Umwandlung bei T_{c1} in K_2SnCl_6 vor:



Die Umwandlung in eine tetragonale Phase



läßt sich in Verbindung mit den Ergebnissen der Röntgen- und NQR - Daten bisher ausschließen.

6.3.5 Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten von $K_2\text{ReCl}_6$ und Diskussion

Der Temperaturverlauf der elastischen Konstanten von $K_2\text{ReCl}_6$ wurde in Rückstreugeometrie mit dem Multipass - Interferometer (fünffacher Durchgang) gemessen.

Da der $K_2\text{ReCl}_6$ - Kristall das Laserlicht wegen seiner dunkelgrünen Färbung absorbiert, kann nur mit einer geringen Intensität des anregenden Lichts gearbeitet werden. Außerdem scheint der Kristall innere Spannungen, Fehlstellen und Flüssigkeitseinschlüsse [25,26] zu besitzen, was einen hohen quasielastischen Untergrund im Spektrum verursacht. Die an sich sehr intensitätsarmen Linien der transversalen Phononen liegen in den Flanken der Rayleighlinie und können temperaturabhängig leider wegen des schlechten Kontrastes nicht bis zum Phasenumwandlungspunkt $T_{c1} = 110 \text{ K}$ verfolgt werden. Der relativ große statistische Fehler bei der Auswertung der Spektren ermöglicht es nicht, Aussagen zu treffen über die Größe und den Temperaturbereich einer etwaigen Frequenzabnahme der transversalen Moden.

Die aus den Brillouinlinienverschiebungen berechneten symmetrieadaptierten elastischen Konstanten von $K_2\text{ReCl}_6$ sind in Abb. 30 dargestellt.

Ähnlich wie im Fall von $K_2\text{SnCl}_6$ ist die Abnahme von $c_E \propto c_{11} - c_{12}$ bei Temperaturerniedrigung groß, gleichgültig, ob man die Konstante c_E aus der Geraden (entsprechend den Kreisen in Abb. 30(c)) oder der abknickenden Kurve (entsprechend den Punkten in Abb. 30(c)) berechnet.

Ob der Schermodul $c_T \propto c_{44}$ renormiert wird, kann leider nicht aus den Messungen geschlossen werden, da die transversalen Phononen aufgrund der erheblichen experimentellen Schwierigkeiten direkt oberhalb T_{c1} nicht mehr meßbar waren.

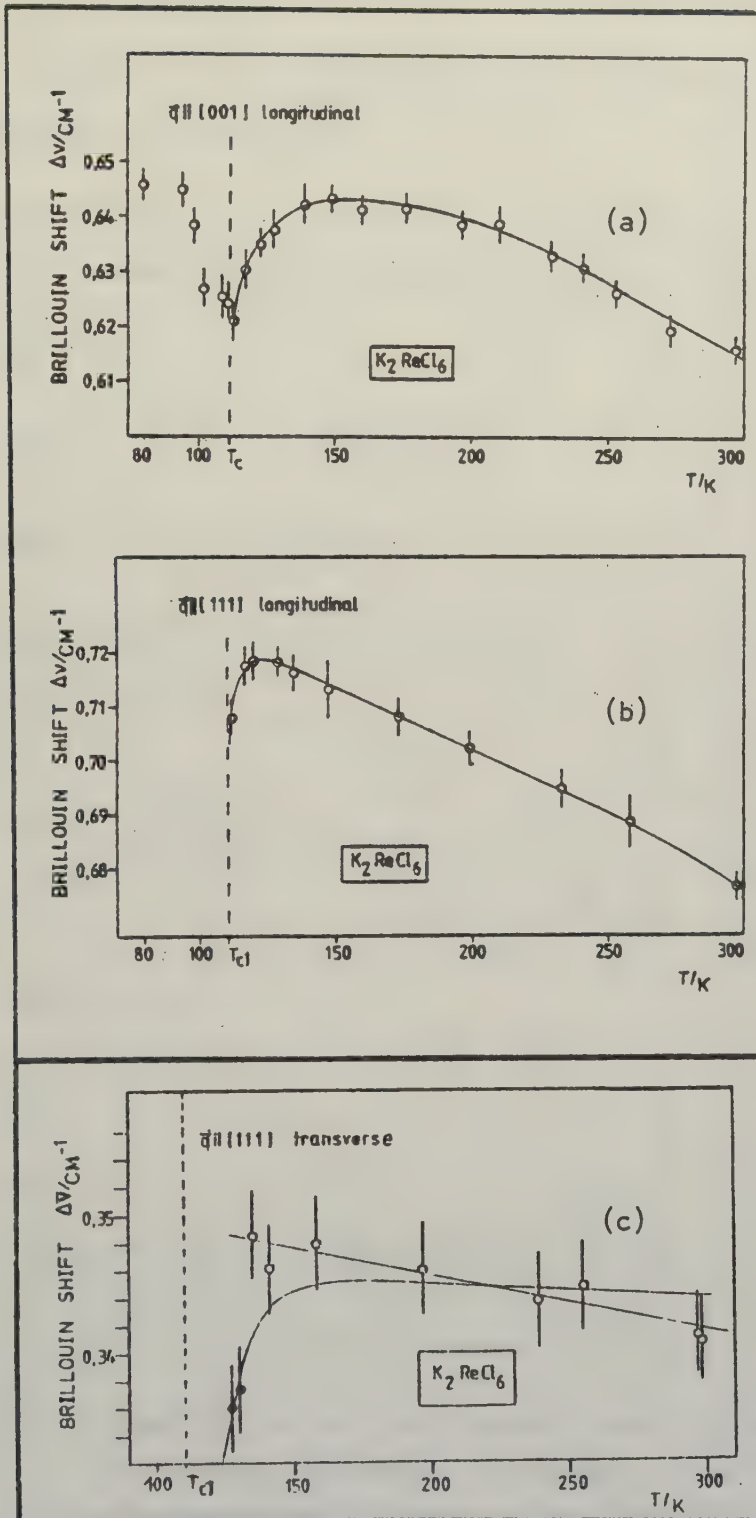


Abb. 30 : Temperaturabhängigkeit der Brillouinlinienverschiebungen der longitudinalen ((a) und (b)) und der transversalen (c) Phononen in K_2ReCl_6

In K_2ReCl_6 wird der Phasenübergang bei T_{c1} lt. Literaturangaben (s. Kap. 5.) ebenfalls von der Kondensation der Rotationsmode der $[ReCl_6]^{2-}$ - Oktaeder getrieben.

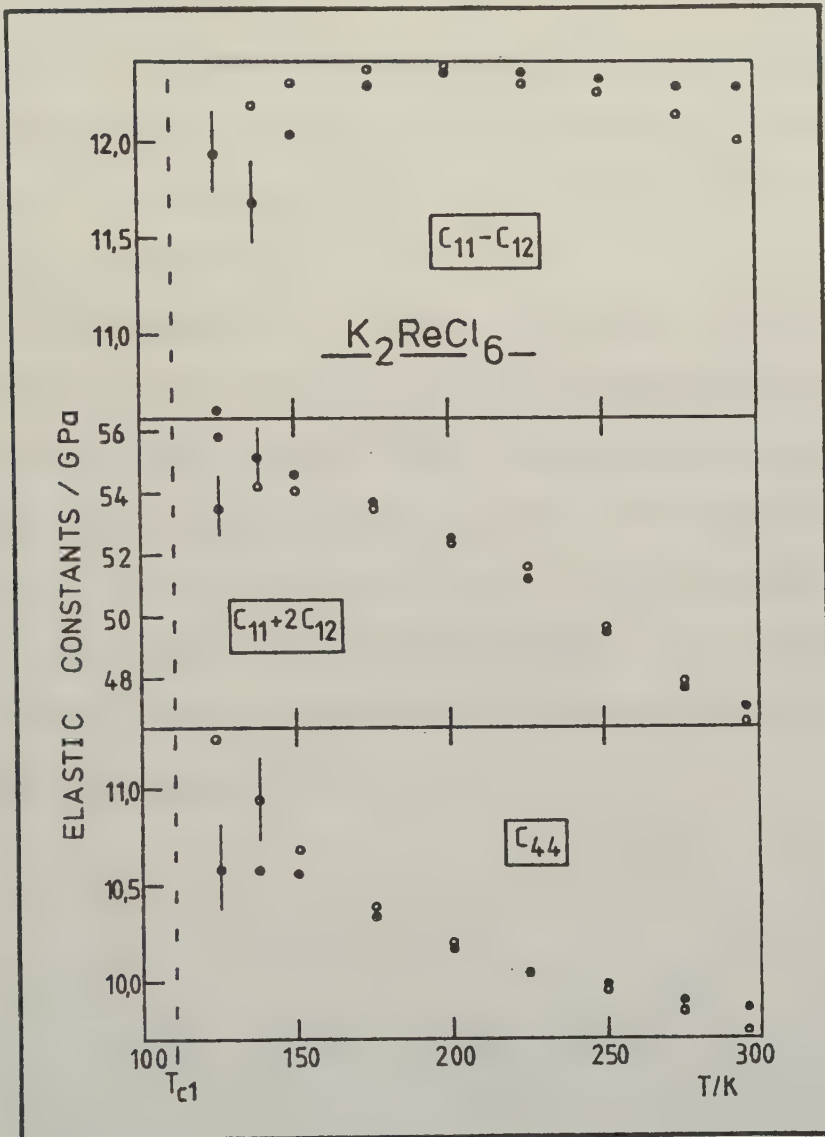


Abb. 31 : Temperaturverlauf der symmetrieadaptierten elastischen Konstanten von K_2ReCl_6 ; die Kreise entsprechen den Geraden in Abb. 30(c), die Punkte der abknickenden Kurve in Abb. 30(c)

Da bisher noch nicht eindeutig ausgesagt werden kann, ob es sich um eine Γ - Punkt Kondensation (T_{1g}) oder um eine X - Punkt Kondensation (A_{2g})

handelt, und auch die Ergebnisse der Brillouinstreuung bisher keine bindenden Aussagen liefern, erscheint es sinnvoll, die elastische Konstante c_{44} direkt mit Hilfe der Ultraschallmeßmethode temperaturabhängig zu bestimmen.

Bei einer X - Punkt Kondensation der A_{2g} - Komponente der Rotationsmode sollte gemäß Tab.(16) nur $c_E \propto c_{11} - c_{12}$ oberhalb T_{c1} renormiert werden, während ein Weichwerden der Rotationsmode am Γ - Punkt sowohl c_{44} als auch $c_{11} - c_{12}$ renormiert.

Eine X - Punkt Umwandlung in K_2ReCl_6 würde gemäß Tab.(17) zu einer tetragonalen Struktur verbunden mit einer Verdopplung des Volumens der primitiven Elementarzelle führen, als Raumgruppe bietet sich die Gruppe D_{4h}^6 an unter der Annahme, daß es sich um eine Phasenumwandlung 2. Ordnung im Sinne der Landau - Theorie handelt.

Eine Γ - Punkt Kondensation erzeugt ebenfalls eine tetragonale Struktur ohne Vervielfachung der Elementarzelle; nach Tab.(10) wird die Raumgruppe C_{4h}^5 vorgeschlagen.

7. HOCHDRUCK - RAMAN - MESSUNGEN

Bei der Untersuchung von kristallographischen Phasenübergängen, die bei bestimmten Temperaturen ablaufen, taucht die Frage auf, ob man diese Phasentransformationen auch durch Variation der Zustandsgröße Druck induzieren kann. Die Wechselwirkungen im Festkörper hängen nämlich von den interatomaren Abständen ab, die sich durch Anlegen eines Druckes direkt beeinflussen lassen. Man erhält auf diese Weise Aussagen über den Ablauf der Phasenübergänge, die man durch eine isobare Temperaturvariation bei manchen Experimenten nicht erhalten kann.

Zur Messung der Änderung der interatomaren Distanzen bzw. der Gitterkonstanten durch Einwirkung eines Druckes lassen sich drei Methoden nennen:

1. Röntgenbeugung ; 2. Neutronenstreuung ; 3. Lichtstreuung .

Bei der elastischen Röntgenbeugung handelt es sich um eine statische Methode, die für Strukturuntersuchungen geeignet ist. Die experimentellen Schwierigkeiten, z.B. Absorption des Röntgenlichts durch das Material der Hochdruckzelle, geringer Beugungswinkel bedingt durch die Konstruktion der Zelle, usw. sind jedoch erheblich, so daß diese Methode nur bedingt einsatzbereit ist.

Neutronenstreuung unter Druck ist ebenfalls experimentell schwer durchzuführen, da man für dieses Experiment große Einkristalle benötigt, die wiederum ein sehr großes Volumen der Hochdruckzelle erfordern; dadurch sind der Erzeugung von hohen Drücken Grenzen gesetzt.

Bei der inelastischen Lichtstreuung handelt es sich um die experimentell einfachste Methode, da Lichtstrahlen von dem Material einer optischen Hochdruckzelle (Diamanten, Saphire) kaum absorbiert werden.

Der Öffnungswinkel dieser Zellen ist auch genügend groß, so daß noch

ausreichend Streulicht zur Analyse vorhanden ist.

Bei der Untersuchung von druck - induzierten Phasenübergängen bietet sich deshalb insbesondere die Ramanstreuung an, da man dadurch viel Verständnis für den Ablauf der Umwandlungen gewinnen kann:

1. Man kann speziell solche Phononen untersuchen, die bei den Phasenumwandlungen eine wichtige Rolle spielen.
2. Es läßt sich experimentell das p - T - Phasendiagramm ermitteln.

Diese beiden Punkte sollen an der Verbindung K_2SnCl_6 verifiziert werden.

Im folgenden Abschnitt wird zunächst die Erzeugung von hydrostatischem Hochdruck beschrieben. Die Hochdruckzellen werden in ein konventionelles Raman - Spektrometer eingebaut, mit dem einerseits die Druckabhängigkeit der Raman - aktiven Moden von K_2SnCl_6 bestimmt wird und andererseits das p - T - Phasendiagramm experimentell ermittelt wird.

Die bisher bei Hochdruckexperimenten benutzte Einheit ist [kbar].

Um die Ergebnisse dieser Experimente mit Literaturwerten vergleichen zu können, ist diese Einheit beibehalten worden.

Es gilt folgende Umrechnung:

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 10^5 \text{ N/m}^2 ; \quad 1 \text{ kbar} = 100 \text{ MPa}$$

7.1 Hochdruckanlagen und Hochdruckzellen

Es wird in diesem Kapitel auf die Erzeugung von hydrostatischem Druck eingegangen, da nur diese Art des Drucks Anwendung gefunden hat.

Das erzeugende Prinzip ist in allen Fällen identisch: Man komprimiert ein Gas, eine Flüssigkeit oder ein Pulver, die ihrerseits als druckübertragendes Medium auf die zu untersuchende Probe wirken. In Ausnahmefällen kann die Probe in Pulverform auch direkt komprimiert werden, insbesondere bei sehr tiefen Temperaturen und hohen Drücken, da dann ein druckübertragendes Medium seinen Aggregatzustand ändern kann und somit der Druck auf die Probe nicht mehr hydrostatisch ist.

Gas - Hochdruckanlage

Bei dieser druckerzeugenden Anlage dient He - Gas als übertragendes Medium, da He - Gas erst bei ca. 4 K flüssig wird und sich deshalb in einem großen Temperaturbereich komprimieren läßt. He - Gas ist außerdem ein relativ guter Wärmeleiter, der einerseits die voreingestellte Temperatur der Zelle sehr gut zur Probe leitet und andererseits auch die Wärme, die die Probe durch den Laserstrahl absorbiert hat, gut wieder abführt.

Die kommerziell erhältliche Anlage ist für einen maximalen Druck von 10 kbar konzipiert. Der Druck wird in der Anlage mit einem Widerstand gemessen, der in diesem Druckbereich eine lineare $p - R$ - Kennlinie aufweist. Die Genauigkeit dieses Meßgerätes liegt bei etwa 1 %. Das in der Anlage komprimierte Gas wird über eine Hochdruckkapillare in die Meßzelle geleitet.

Außer He - Gas lassen sich natürlich auch andere Gase bzw. Edelgase komprimieren, jedoch besteht die Gefahr, daß laut dem jeweiligen Phasendiagramm die Gase ihren Aggregatzustand bei tiefen Temperaturen eher ändern als He - Gas. Der Nachteil bei der Verwendung von He - Gas liegt darin, daß aufgrund des kleinen Moleküldurchmessers die Diffusion durch kleine Lecks in der Anlage und in der Druckzelle größer ist als bei anderen Gasen.

Hochdruck - Gaszelle

a) Mantelgehäuse

Den Aufbau der Hochdruckgaszelle gibt schematisch Abb. 32 wieder.

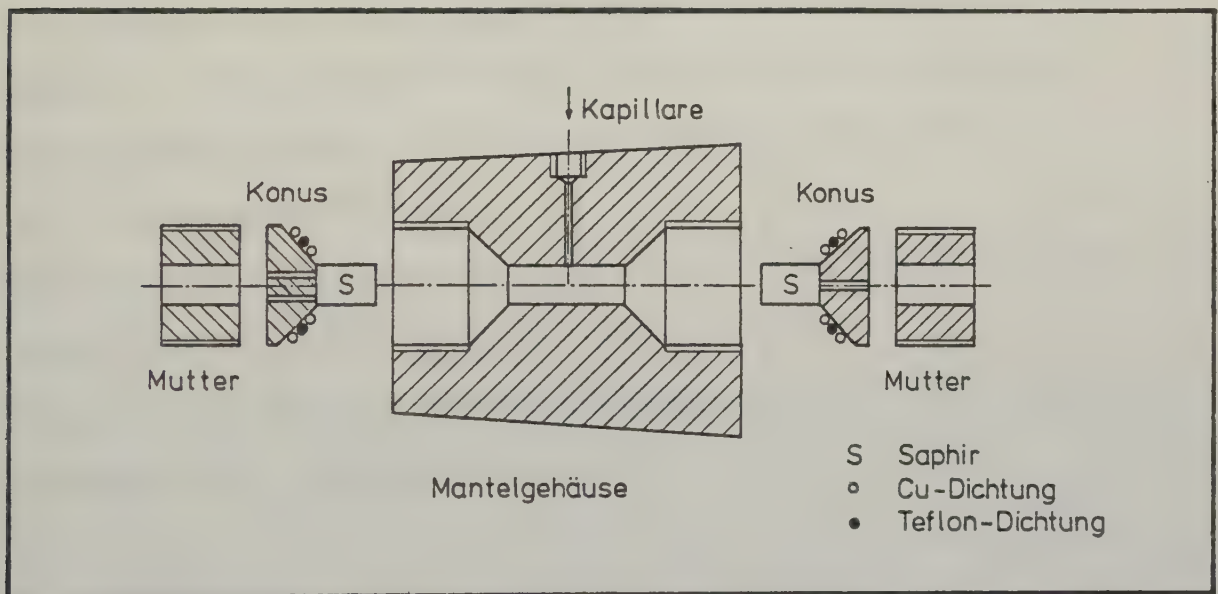


Abb. 32 : Schematischer Aufbau der Hochdruckgaszelle

Der Mantel dieser Zelle besteht aus einer hochdruckfesten Ni - Co - Mo - Stahllegierung, die mit einem Cu - Be - Block vorgespannt wird. Damit sich diese Zelle für die optische Spektroskopie verwenden

lassen kann, müssen zwei optische Fenster eingebaut werden. Als einziges Material, das diesen hohen Drücken widersteht und auch wenig Licht absorbiert, bietet sich der Saphir oder gegebenenfalls der Diamant an. Dieser Saphir S (s. Abb. 32) ist auf einen dichtenden Konus geklebt, der Konus selbst ist durchbohrt, damit das von der Probe kommende Streulicht durch diese Bohrung beobachtet werden kann. Der Konus auf der gegenüberliegenden Seite weist zwei Bohrungen für den einfallenden und herausreflektierten Laserstrahl (s. Abschnitt über Probenhalter) auf. Als weitere Dichtungen dienen zwischen Konus und Mantelgehäuse jeweils ein Teflonring umgeben von zwei Kupferringen. Der Konus wird mit den aufgeschobenen Dichtringen mit einer abschließenden Mutter in die konische Aussparung des Mantelgehäuses gepreßt. Die gleiche Kombination wird auf der anderen Seite in das Gehäuse geschraubt. Wird nun von innen ein hoher Druck erzeugt, so wird der Konus gegen die Mutter gedrückt, bläht sich auf und preßt so die Dichtungsringe gegen das Mantelgehäuse. Je höher der Innendruck, desto dichter sollte die Zelle auf diese Weise werden.

Die Zelle ist bis zu einem Druck von 10 kbar absolut dicht und hält mehrmaliges Abkühlen unter Druck stand.

Das von beiden Saphiren begrenzte Volumen, das für den Probenhalter zur Verfügung steht, beträgt etwa $0,75 \text{ cm}^3$.

b) Probenhalter

Der Probenhalter ist für eine 90° - Streuanordnung konzipiert, diese Streugeometrie ist für den zu untersuchenden K_2SnCl_6 - Kristall optimal geeignet, da diese Probe wenig Licht absorbiert.

Der Probenhalter (s. Abb. 33) besteht aus zwei sich gegenüberliegenden

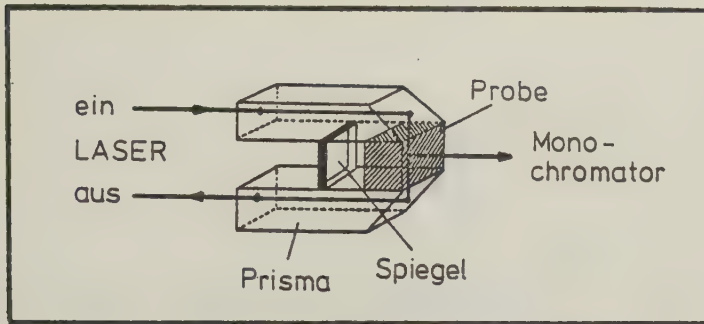


Abb. 33 :
Probenhalter für die
Gasdruckzelle

Prismen, zwischen die der geschliffene und polierte Kristall eingepaßt wird. Zusätzlich befindet sich an der Rückseite des Kristalls ein Spiegel, der das nach hinten fallende Streulicht in die Beobachtungsrichtung zwecks Erhöhung der Intensität reflektiert.

Der von hinten einfallende fokussierte Laserstrahl wird durch das obere Prisma um 90° umgelenkt, tritt durch den Kristall durch und verläßt um 90° umgelenkt durch das untere Prisma den Probenhalter wieder nach hinten heraus. Das hat den großen Vorteil, daß der Laserstrahl nach Durchlaufen des Kristalls kein diffuses Streulicht mehr im Probenhalter produzieren kann.

c) Aufbau der Zelle im Kryostaten

Abb. 34 zeigt noch einmal, wie der Probenhalter mit Kristall in die Zelle eingebaut ist, und wie die gesamte Gasdruckzelle im He - Badkryostaten gefestigt wird.

Die Temperatur wird im Zellenmantel mit einem Pt 100 - Platinwiderstand gemessen. Durch die relativ gute Wärmeleitfähigkeit des He - Gases in der Hochdruckzelle wird angenommen, daß die vom Widerstand angezeigte Temperatur nach einiger Wartezeit mit der Kristalltemperatur übereinstimmt.

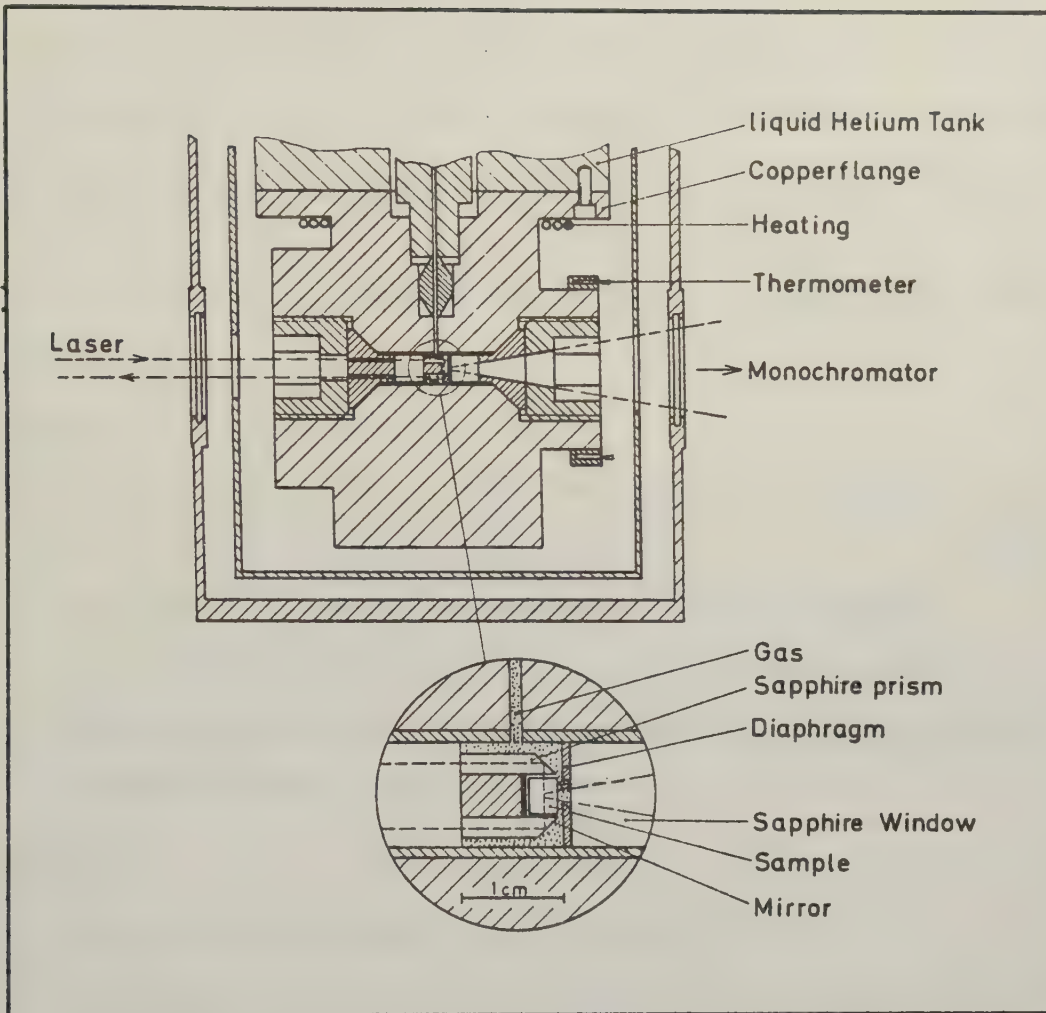


Abb. 34 : Aufbau der Gasdruckzelle mit Probenhalter in einem He - Badkryostaten

Als Kühlmittel bieten sich flüssige Gase wie Helium oder Stickstoff an, die jedoch sehr tiefe Temperaturbereiche abdecken. Es besteht zwar die Möglichkeit, mit einer Heizwicklung gegen das Kühlmittelbad zu heizen, jedoch ist die Wärmekapazität der Hochdruckzelle aufgrund ihrer großen Masse sehr groß, so daß sich nur ein kleiner Temperaturbereich um den Siedepunkt des jeweiligen Kühlmittels ergibt.

Im Falle von K_2SnCl_6 , dessen Phasenumwandlungstemperaturen relativ hoch liegen ($T_{c1} = 262 \text{ K}$, $T_{c2} = 255 \text{ K}$), läßt sich die gewünschte Temperatur auch mit einem Bad von Alkohol, z.B. Methanol, erzeugen; der Alkohol wird außerhalb des Kryostaten zunächst in einem Tauchkühler

abgekühlt und dann durch den Tank des Badkryostaten durchgepumpt.

Mit diesen Methoden kann man jede gewünschte Temperatur im Bereich von 5 K bis 300 K einstellen. Die voreingestellte Temperatur bleibt wegen der großen Wärmekapazität der Gasdruckzelle für lange Zeit konstant.

Vor- und Nachteile dieser Anlage sollen in einigen Punkten aufgeführt werden:

Vorteile

1. Es lassen sich relativ große Einkristalle untersuchen; dadurch erhält man einen hohen Streulichtanteil mit der 90° - Streuanordnung.
2. Die Anlage ist für große Temperaturbereiche einsetzbar.
3. Der Druck läßt sich sehr genau einstellen und bestimmen.
4. Die Anlage ist sowohl für Gase als auch für Flüssigkeiten als druckübertragende Medien geeignet.

Nachteile

1. Der maximal erreichbare Druck liegt bei 10 kbar.
2. Die Zelle ist für polarisationsabhängige Messungen weniger geeignet, da die Saphire das Licht stark depolarisieren.
3. Die Handhabung der Hochdruckanlage ist nicht ungefährlich, sie erfordert eine Menge von sicherheitstechnischen Maßnahmen:

Diamantzangen

Ist der von Gas- oder Flüssigkeitszellen erzeugte Maximaldruck nicht ausreichend, wird die Diamantzange eingesetzt. Mit der verwendeten Zange liegt der maximal erzielbare Druck bei etwa 0,5 Mbar. Das Prinzip der Erzeugung solch hoher Drücke liegt darin, daß man ein möglichst kleines Volumen mechanisch komprimiert und damit eine große Kraft auf eine sehr kleine Oberfläche ausübt.

Das Kernstück einer Diamantzange (s. Abb. 35,36) bilden zwei sich gegenüberliegende Diamanten von hoher optischer Qualität, deren Spitzen plan abgeschliffen sind.

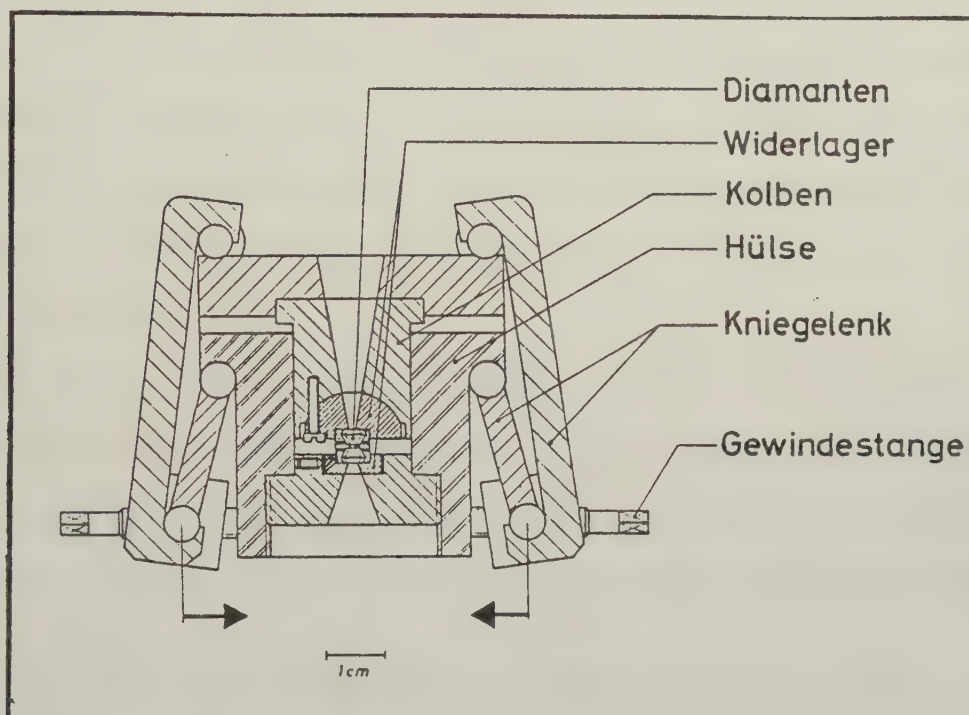


Abb. 35 : Aufbau einer Diamantzange

Durch Drehen an der Gewindestange werden die beiden Kniegelenke angezogen, die ihrerseits zwei Kolben aufeinander zu bewegen. In die Kolben eingelassen sind zwei Widerlager aus hochfestem Stahl, worauf die Diamanten aufgeklebt sind. Beim Einbau der Diamanten ist darauf zu achten, daß die beiden Stirnflächen parallel zueinander ausgerichtet werden, was sich am besten durch die Farben dünner Blättchen bei Auflage der Diamantflächen zeigt.

Die Stirnflächen der Diamanten haben einen Durchmesser von etwa 0,5 mm. Das "Laden" der Zange mit der Probe wird folgendermaßen durchgeführt (s. Abb. 36):

Zunächst preßt man einen metallischen Dichtring in der Zange auf etwa 100 μm zusammen. Dann wird auf einer Miniaturdrehbank der Dichtring

unter einem Mikroskop so ausgerichtet, daß man ein Loch von etwa $200\text{ }\mu\text{m}$ $\varnothing$ genau in die Mitte der beiden Diamantabdrücke bohren kann. Der Dichtring wird nun auf einen Diamanten gelegt. In das Loch wird dann die Probe in Form eines Kristalliten von etwa $50\text{ }\mu\text{m}$ Kantenlänge unter dem Mikroskop eingefüllt; zusätzlich legt man zur Druckmessung einen Rubinsplitter neben den Kristall. Als druckübertragendes Medium hat sich eine wasserfreie Mischung aus Äthanol und Methanol bewährt, diese Mischung garantiert einen hydrostatischen Druck bei Raumtemperatur von etwa 100 kbar.

Falls höhere Drücke gewünscht werden, so muß man entweder mit dieser Alkoholmischung axiale Druckanteile in Kauf nehmen, oder man verzichtet auf eine Flüssigkeit und füllt das Loch vollständig mit Probenpulver. Danach schließt man die Zange und kann mit den Experimenten beginnen.

Zur Druckbestimmung dient der miteingefüllte Rubinkristall.

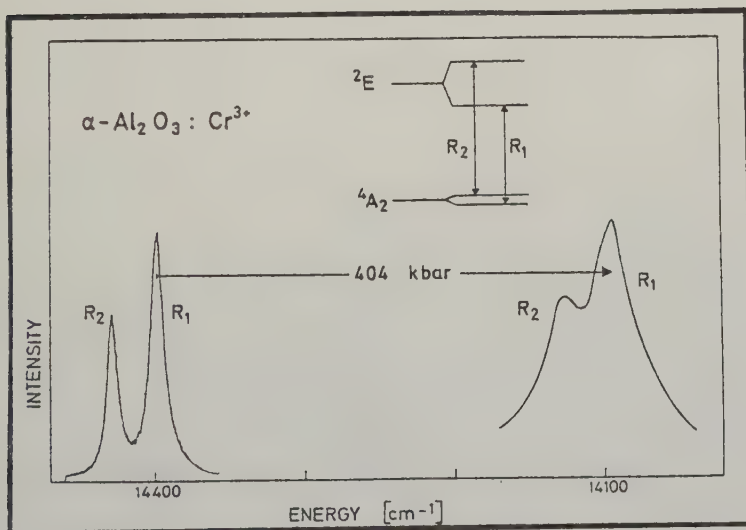


Abb. 37 :
Rubin - Luminiszenz-
banden zur Druckbe-
stimmung

Dabei macht man sich die Druckverschiebung der Rubin - Luminiszenzbanden R_1 und R_2 (s. Abb. 37) zu Nutze. Diese Energieverschiebung zeigt eine relativ lineare Druckabhängigkeit, die Verbreiterung der Linien bei 14100 Wellenzahlen (= 404 kbar) ist auf einen hohen axialen

Druckanteil in der Zange zurückzuführen.

Die Streugeometrie in der Diamantzange wird, durch die Konstruktion der Zange bedingt, auf Rückstreuung beschränkt (s. Abb. 38).

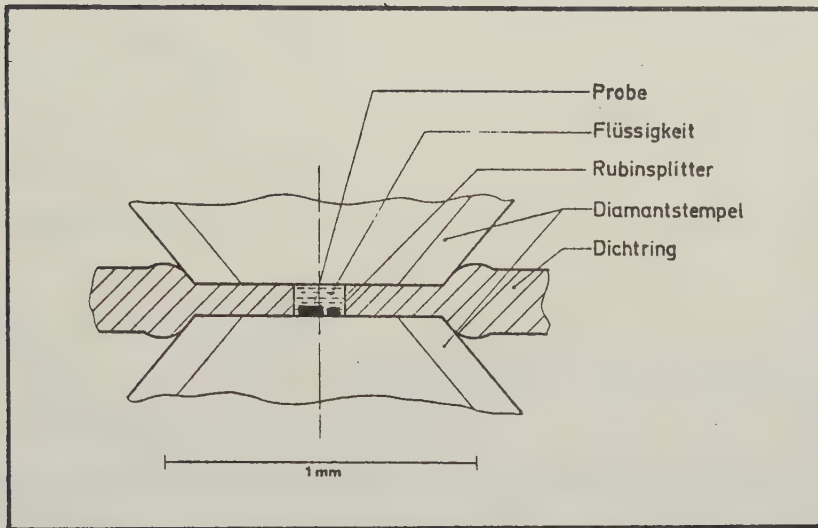


Abb. 36 : Kernstück der Diamantzange
Diamanten mit Dichtring und Probe

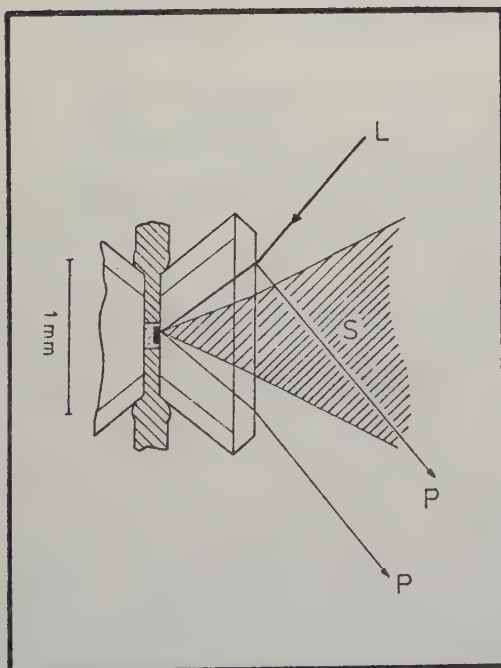


Abb. 38 : Streugeometrie in der
Diamantzange

- L - einfallender Laserstrahl
- P - Primärreflexe des Laserstrahls
an den Grenzflächen
- S - Raumwinkel des Streulichts

Der Laserstrahl L fällt dabei schräg auf die Diamantoberfläche, wird gebrochen und trifft dann nochmals gebrochen durch die Diamantunterseite

senkrecht auf die Probe. Die durch Reflexion an den Grenzflächen des Diamanten auftretenden Primärreflexe P fallen bei dieser Anordnung nicht in den Streuwinkel S, der durch eine Blende hinter dem Diamanten begrenzt wird.

Vorteile der Diamantzange

1. Es läßt sich ein sehr hoher hydrostatischer Druck in einem sehr großen Temperaturbereich erzeugen.
2. Die Handhabung ist im Vergleich zu den Gasdruckzellen ungefährlich.

Nachteile der Diamantzange

1. Bedingt durch die Konstruktion steht nur ein relativ geringer Streulichtanteil zur Verfügung.
2. Je nach Energie des einfallenden Laserlichts entsteht eine mehr oder minder starke Fluoreszenz der Diamanten, die als breiter Untergrund im Spektrum sichtbar wird.
3. Die Justierung der Zange im Experiment ist aufgrund der winzigen Probengröße nicht unproblematisch. Der Laserstrahl muß genau auf die Probe fokussiert werden, um nicht diffuse Streuanteile durch Streuung an der Oberfläche der Metalldichtung zu erhalten.
4. Da die Diamanten ebenso wie die Saphire das Licht stark depolarisieren, sind auch mit der Diamantzange polarisationsabhängige Messungen nicht durchführbar.

Bei den in den folgenden Kapiteln beschriebenen Messungen an K_2SnCl_6 kommen sowohl Gasdruckzelle als auch die Diamantzange zum Einsatz.

7.2 Experimenteller Aufbau des Ramanexperiments

Bei der Durchführung der Druckmessungen ist ein konventionelles Ramanspektrometer benutzt worden.

Als Lichtquelle dient ein Ar - Ionen Laser, der etwa 1 W cw Ausgangsleistung auf der grünen Wellenlänge ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$; TEM_{00}) liefert (s. auch Kap. 6.1). Im Laserstrahl steht ein schmalbandiges Interferenzfilter (Spike Filter $\Delta\lambda = 2,8 \text{ nm}$), das die durch spontane Emission in der Ar - Gasentladung entstehenden Plasmalinien ausblendet.

Der Laserstrahl wird durch verschiedene Spiegel umgelenkt und mit Hilfe von Konvexlinsen in den Kryostaten, in dem die Probe in der Druckzelle untergebracht ist, fokussiert (s. Abb. 39).

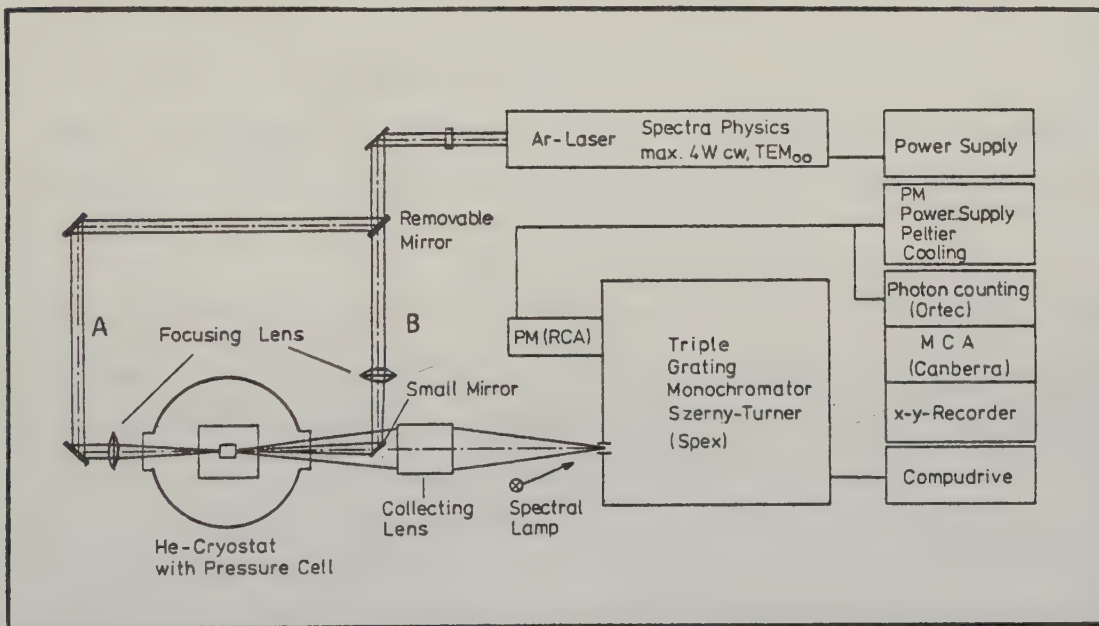


Abb. 39 : Schematischer Aufbau des Ramanspektrometers

Dabei kann entweder durch Einschwenken eines zusätzlichen Umlenkspiegels die 90° - Streuanordnung (Strahlengang A) hergestellt werden, oder man erhält durch Herausnahme dieses Spiegels die oben beschriebene Rückstreugeometrie in der Diamantzange (Strahlengang B).

Das von der Probe kommende zu analysierende Streulicht wird mit einem Objektiv auf den Eingangsspalt des Dreifachmonochromators fokussiert. Der Monochromator besteht aus zwei Komponenten:

Zum einen wird das Streulicht spektral zerlegt von einem Doppelmonochromator, der üblicherweise bei Ramanspektrometern zum Einsatz kommt. Zum zweiten befindet sich hinter dem Ausgangsspalt des Doppelmonochromators noch ein zusätzlicher dritter Monochromator.

In diesem Monochromator sitzt auf einer drehbaren Achse gelagert ein Spiegel und ein zusätzliches Gitter. Durch Drehung der Anordnung um diese Achse läßt sich entweder der Spiegel oder das Gitter in den Strahlengang schwenken. Ein Anschlag gewährleistet, daß man die jeweilige Komponente reproduzierbar einsetzen kann. Der Zweck dieser Anordnung liegt in drei Anwendungsmöglichkeiten begründet:

1. Der Spiegel ist hineingeschwenkt

Dann wird das vom Doppelmonochromator zerlegte Streulicht nicht mehr weiter verarbeitet und gelangt direkt in die Nachweiselektronik.

2. Das Gitter ist in den Strahlengang gedreht (Szerny - Turner - Modus)

Es besteht nun durch manuelles Drehen des Gitters die Möglichkeit, die Spektrallinien auf dem Austrittsspalt des dritten Monochromators zu verschieben. Dadurch kann man einzelne Bereiche des Spektrums herausfiltern, indem man die geeignete Öffnung des Austrittsspalttes wählt.

Das hat den großen Vorteil, daß man bei vorgegebener Öffnung des Austrittsspalttes durch manuelles Drehen des Gitters die elastisch gestreute Laserlinie auf die Innenseite einer Spaltbacke abbilden kann und dadurch die Laserlinie stark geschwächt in den Detektor gelangt. In diesem Arbeitsmodus können Spektrallinien, die sehr nahe bei der Laserlinie liegen, noch aufgelöst werden.

Bei der Untersuchung der Druckabhängigkeit der Moden von K_2SnCl_6 wird diese Betriebsart angewendet.

3. Das Gitter ist hineingeschwenkt, der zusätzliche Monochromator arbeitet als echter dritter Monochromator

In diesem Fall wird das Gitter synchron mit den beiden Gittern des Doppelmonochromators bewegt, was zusätzlich noch eine Verbesserung des Kontrastes im Spektrum bewirkt.

Bei den Messungen werden alle Spalte so weit geöffnet, daß sich eine spektrale Bandbreite von 2 cm^{-1} ergibt.

Das spektral zerlegte Streulicht wird von einer üblichen Photonen-nachweiselektronik weiterverarbeitet. Die Photonen werden im gekühlten Sekundärelektronenvervielfacher in elektrische Pulse gewandelt, die durch einen nachfolgenden Emitterfolger an den Wellenwiderstand des Kabels angepaßt werden.

Die Pulse werden in einem Vorverstärker verstärkt und werden danach im Einkanaldiskriminator zu Normimpulsen verarbeitet. Diese Normimpulse können einerseits von einem Ratemeter direkt gezählt und sichtbar gemacht werden (Display), andererseits gelangen sie in den Vielkanalanalysator (MCA), der das Spektrum energieabhängig darstellt. Die Energieachse des MCA wird dabei direkt von der elektronischen Steuereinheit des Monochromators (Compudrive) getriggert. Die im Compudrive erzeugten Impulse zum Antrieb des Schrittschaltmotors (Gitterantrieb) steuern ebenfalls den Kanalvorschub des MCA.

Obwohl der Antriebsmechanismus der Gitter im Monochromator schon ein lineares Spektrum bezüglich der Energie liefert, werden zur Kalibrierung der Energieachse charakteristische Linien von Spektrallampen (Hg, Ne, etc.) zusätzlich im Spektrum aufgenommen. Dabei wird die jeweilige Spektrallampe seitlich des Eintrittsspalt des Monochromators aufgebaut.

Das Spektrum gelangt dann auf einem X - Y - Punktplotter (Daten vom MCA) oder auf einem X - Y - Schreiber (Daten vom Ratemeter) zur Ausgabe. Eine digitale Ausgabe ist nicht notwendig, da in den gemessenen Spektren keine dicht aneinanderliegenden Linien auftreten, die man rechnerisch entfalten müßte.

Dieses Ramanspektrometer läßt sich aufgrund der verschiedenen Betriebsmoden des Dreifachmonochromators je nach Problemstellung vielseitig ausnutzen. Bei druckabhängigen Messungen ist der Anteil des diffus gestreuten Lichts sehr groß, was einen relativ hohen Untergrund bei intensitätsarmen Spektrallinien erwarten läßt. Außerdem wird die Flanke der anregenden elastisch gestreuten Laserlinie relativ breit sein, was eine Analyse der in der Flanke liegenden Spektrallinien erschwert.

Deshalb hat sich der Einsatz des dritten Monochromators (Szerny - Turner Modus) bewährt, der diese störenden Eigenschaften zwar nicht vollständig unterdrücken, aber doch stark reduzieren kann.

7.3 Ergebnisse der Ramanstreuung an K_2SnCl_6 und K_2ReCl_6

7.3.1 Ramanspektren bei Raumtemperatur

In der kubischen Hochtemperaturphase sind die internen $[SnCl_6]^{2-}$ - bzw. $[ReCl_6]^{2-}$ - Oktaedermoden A_{1g} , E_g und T_{2g} (s. Abb. 40) und die externe Gitterschwingung T_{2g} (vgl. auch Kap. 3.) ramanaktiv. Abb. 40 zeigt ein unpolarisiertes Ramanspektrum erster Ordnung bei Raumtemperatur.

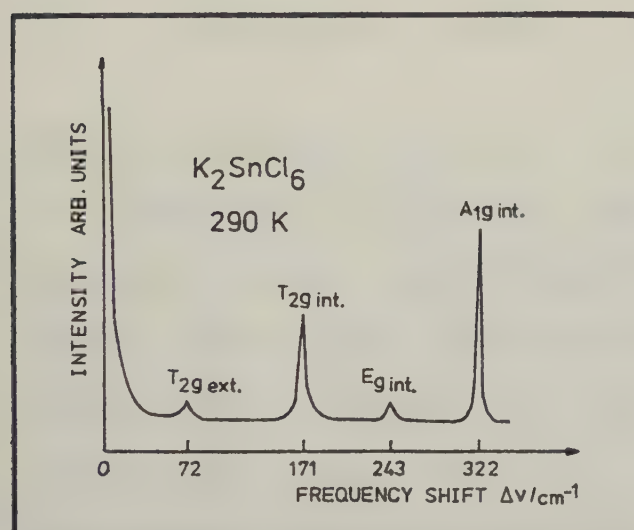


Abb. 40 :
Unpolarisiertes Ramanspektrum
erster Ordnung von K_2SnCl_6 bei
Raumtemperatur

Tab.(18) gibt die Frequenzverschiebungen dieser Mode an.

	A_{1g}	E_g	T_{2g}	$T_{2g} \text{ ext.}$
K_2SnCl_6	322	243	171	72
K_2ReCl_6	355	297	174	77

Tab.(18) : Frequenzverschiebungen $\Delta\bar{\nu}$ der ramanaktiven Moden von K_2SnCl_6 und K_2ReCl_6 in $[cm^{-1}]$ bei Raumtemperatur

Da Re^{4+} eine $5d^3$ -Elektronenkonfiguration und Sn^{4+} eine abgesättigte $4d$ -Schale aufweist, sind die Frequenzverschiebungen entsprechender Moden aufgrund der unterschiedlichen interatomaren Kraftfelder im $[\text{MCl}_6]^{2-}$ -Oktaeder unterschiedlich.

Die für die Phasenumwandlungen in K_2SnCl_6 und K_2ReCl_6 verantwortliche weiche Oktaeder - Rotationsmode ist in der kubischen Phase leider nicht ramanaktiv, da alle Komponenten des Polarisierbarkeitstensors aus Symmetriegründen verschwinden.

7.3.2 Ramanspektren von K_2SnCl_6 in den Tieftemperaturphasen

Kühlt man einen K_2SnCl_6 -Kristall ab, so taucht unterhalb der kritischen Temperatur $T_{c1} = 262 \text{ K}$ eine zusätzliche Linie im Bereich der Energie der externen Gitterschwingungen auf (s. Abb. 41). Bei weiterer Abkühlung spaltet dieser zusätzliche Peak in zwei Linien auf, und aus der Flanke der Rayleighlinie wächst eine weitere Linie bei etwa 20 cm^{-1} heraus.

Eine Zuordnung dieser Linien ist nicht eindeutig durchzuführen, da bei Domänenbildungen im Kristall eine polarisationsabhängige Identifikation nicht möglich ist. Es läßt sich jedoch eine kausale Zuordnung aufgrund folgender Überlegung finden:

Bei der Phasenumwandlung kubisch - orthorhombisch (T_{c1}) wird das Volumen der primitiven Elementarzelle verdoppelt, was dazu führt, daß alle X - Punkt - Moden in der orthorhombischen Zwischenphase auf den Γ - Punkt "geklappt" werden und damit auch ramanaktiv werden (vgl. auch Kap. 5).

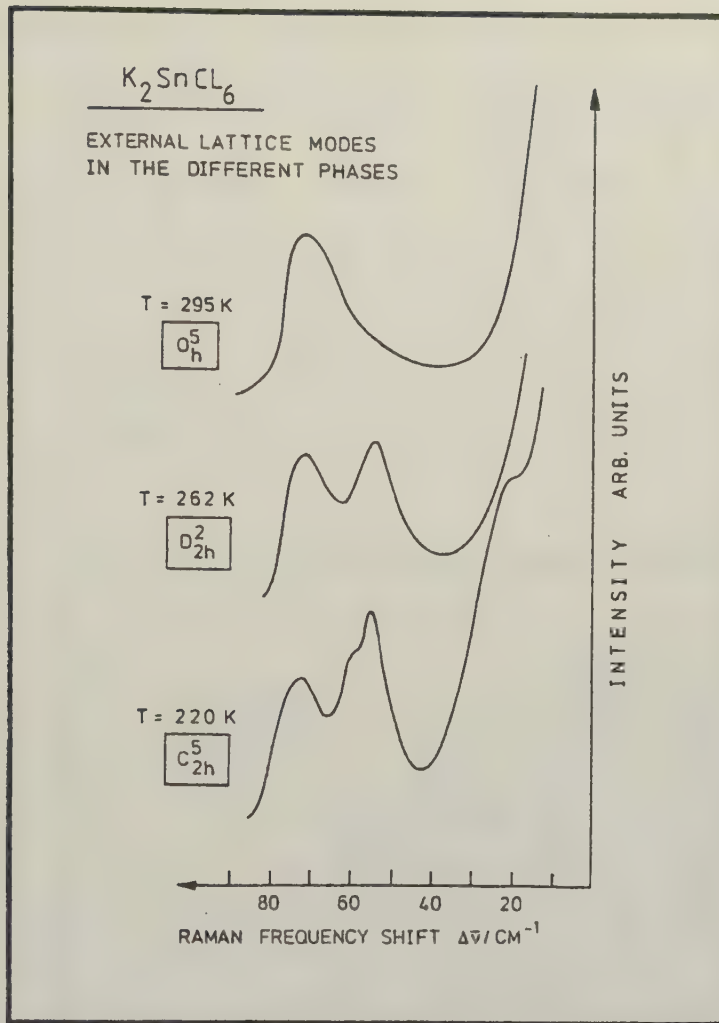


Abb. 41 : Ramanspektren der externen Moden von K_2SnCl_6 in den verschiedenen Phasen

Aus der Kompatibilitätstabelle (19) erhält man für die orthorhombische Zwischenphase und die monokline Tieftemperaturphase von K_2SnCl_6 insgesamt 12 mögliche externe Moden.

Ein Tieftemperaturspektrum sollte alle 12 Linien enthalten. Abb. 42 zeigt ein solches Spektrum bei 50 K.

O_h :	$\Gamma_{T_{1g}}$	$XA_{2g}(D_{4h})$	$XE_g(D_{4h})$	$\Gamma_{T_{2g}}$	$XB_{2g}(D_{4h})$	$XE_g(D_{4h})$
D_{2h} :	$\Gamma_{B_{1g}}$	$\Gamma_{B_{2g}}$	$\Gamma_{B_{3g}}$	$\Gamma_{B_{1g}}$	$\Gamma_{B_{2g}}$	$\Gamma_{B_{3g}}$
C_{2h} :	Γ_{A_g}	Γ_{B_g}	Γ_{B_g}	Γ_{A_g}	Γ_{B_g}	Γ_{B_g}

Tab.(19) : Kompatibilitätstabelle für die Rotationsmode T_{1g} und die externe Gitterschwingung T_{2g} von K_2SnCl_6 in den verschiedenen Phasen

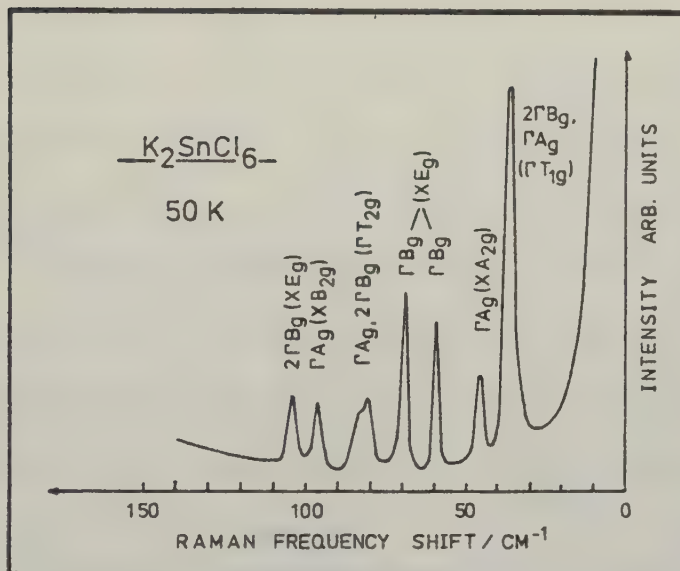


Abb. 42 : Tieftemperaturspektrum (50 K) von K_2SnCl_6 in der monoklinen Phase. Die Symbole in Klammern beziehen sich auf die Modenbezeichnungen der kubischen Phase (vgl. Tab.(19))

Aus der Lage der Linien läßt sich folgende Zuordnung treffen:

1. Nahe der Rayleighlinie liegt eine starke Linie mit einer Frequenzverschiebung von $\Delta\bar{\nu} = 37,8 \text{ cm}^{-1}$. Diese Linie spaltet sich innerhalb der spektralen Bandbreite des Spektrometers nicht auf, wenn man die Probe von hohen Temperaturen her abkühlt. Es könnte sich um die Moden Γ_{A_g} und $2\Gamma_{B_g}$ der Oktaeder - Rotationsmode $\Gamma_{T_{1g}}$

in der kubischen Phase handeln.

2. Die folgenden drei Linien bei $\Delta\bar{\nu} = 46,3 \text{ cm}^{-1}$, 60 cm^{-1} und $69,8 \text{ cm}^{-1}$ können den $\Gamma_{\text{g}}^{\text{A}}$ ($\text{XA}_{2\text{g}}$)-, $2\Gamma_{\text{g}}^{\text{B}}$ (XE_{g})- Schwingungen zugeordnet werden .
3. Die Linienstruktur bei $\Delta\bar{\nu} = 80 \text{ cm}^{-1}$ und $84,5 \text{ cm}^{-1}$ gehört zu der externen Gitterschwingung $\Gamma_{\text{g}}^{\text{A}}$, $2\Gamma_{\text{g}}^{\text{B}}$ ($\Gamma_{2\text{g}}^{\text{T}}$).
4. Die beiden Peaks mit der höchsten Energie $\Delta\bar{\nu} = 96,6 \text{ cm}^{-1}$ und $104,4 \text{ cm}^{-1}$ lassen sich den $\Gamma_{\text{g}}^{\text{A}}$ - und $2\Gamma_{\text{g}}^{\text{B}}$ - ($\text{XB}_{2\text{g}}$ und XE_{g} von $\Gamma_{2\text{g}}^{\text{T}}$) Schwingungen zuordnen, wobei die $\Gamma_{\text{g}}^{\text{B}}$ - Komponenten nicht aufgespalten sind.

Die Zuordnung der Rotationsmodenkomponenten $\text{XA}_{2\text{g}}$ und XE_{g} (Punkt 2.) erscheint wahrscheinlicher als die in der Literatur durchgeführte Identifikation von Pelzl et al. [27] aus folgendem Grund:

Die den Phasenübergang bei T_{c1} induzierende weiche Rotationsmode $\text{XA}_{2\text{g}}$ sollte nach der Phasenumwandlung wieder "hart" werden, jedoch wird die Energie dieser Mode in der monoklinen Phase gering bleiben.

Die Temperaturabhängigkeit der Moden sollte ebenfalls eine Zuordnung der weichwerdenden Schwingungen ermöglichen. Diese Temperaturabhängigkeit ist in Abb. 43 wiedergegeben.

Auffällig ist das starke "softening" der nicht aufgespaltenen Rotationsmoden $\Gamma_{\text{g}}^{\text{A}}$, $2\Gamma_{\text{g}}^{\text{B}}$ ($\Gamma_{1\text{g}}^{\text{T}}$) (Kurve 1), die den Phasenübergang bei T_{c2} treiben, von etwa 40 cm^{-1} bei 45 K bis etwa 20 cm^{-1} bei 220 K. Dazu parallel verläuft die Temperaturabhängigkeit der $\Gamma_{\text{g}}^{\text{A}}$ ($\text{XA}_{2\text{g}}$)- Schwingung, die den Phasenübergang kubisch - orthorhombisch (T_{c1}) induziert (K. 2). Die beiden Komponenten $\Gamma_{\text{g}}^{\text{B}}$ und $\Gamma_{\text{g}}^{\text{B}}$ (XE_{g}) (Kurven 3 und 4) laufen mit steigender Temperatur zusammen und können in der orthorhombischen Zwischenphase nicht mehr aufgelöst werden.

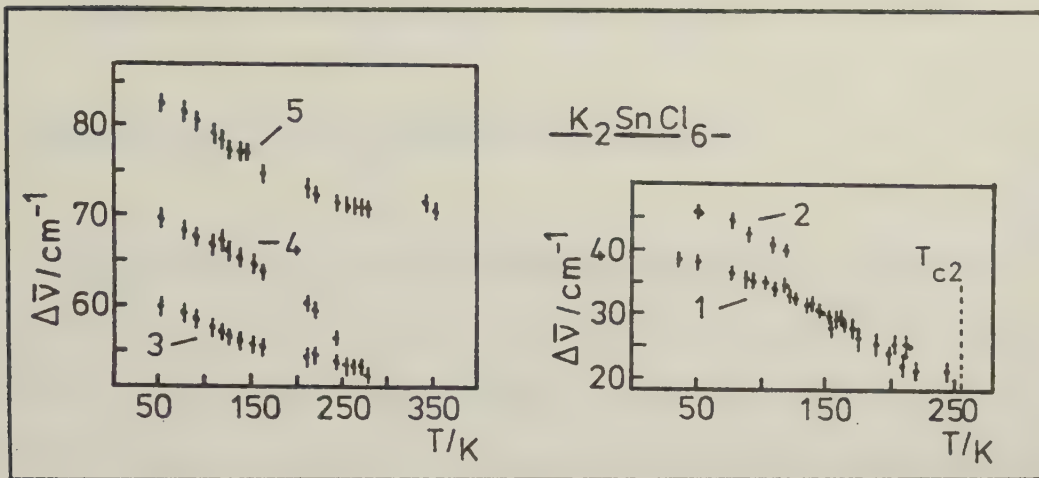


Abb. 43 : Temperaturabhängigkeiten der Moden von K_2SnCl_6 im externen Gitterschwingungsbereich nach Pelzl et al. [27]

- | | |
|---|-----------------------------|
| 1 : ΓA_g , 2 $\Gamma B_g (\Gamma T_{1g})$ | 2 : $\Gamma A_g (X A_{2g})$ |
| 3 : $\Gamma B_g (X E_g)$ | 4 : $\Gamma B_g (X E_g)$ |
| 5 : ΓA_g , 2 $\Gamma B_g (\Gamma T_{2g})$ | |
- Die Symbole in () beziehen sich auf 0_h^5 .

Die Komponenten der externen Gitterschwingung T_{2g} zeigen einen normalen Temperaturverlauf und werden mit den Phasenumwandlungen nicht in Verbindung gebracht.

Da im Bereich der internen Moden unterhalb der X - Punkt Umwandlung bei T_{c1} keine zusätzlichen Linien auftreten, müssen die Dispersionszweige dieser Schwingungen sehr flach verlaufen von Γ in X - Richtung. Die internen Moden zeigen auch kein anomales Verhalten in der Nähe der Phasenumwandlungen. Die Aufspaltung der internen E_g - und T_{2g} -Schwingungen sind erst weit unterhalb der Phasenumwandlung bei T_{c1} zu beobachten.

7.3.3 Ramanspektren von K_2ReCl_6 in den Tieftemperaturphasen

a) Zum Ablauf der ersten Phasenumwandlung bei T_{c1}

Im Fall von K_2ReCl_6 wird der Phasenübergang kubisch - tetragonal ($T_{c1} = 110$ K) lt. Literaturangaben [13,28] von der Γ - Punkt Kondensation der ΓT_{1g} - Oktaederrotationsmode getrieben. Diese Aussage soll überprüft werden, weil dann die ersten beiden strukturellen Umwandlungen (T_{c1}, T_{c2}) in K_2ReCl_6 genau umgekehrt ablaufen als in K_2SnCl_6 .

Zunächst werden die Phasenumwandlungstemperaturen mit einer qualitativen Doppelbrechungsmessung (s. Abb. 44) lokalisiert. Da der dunkelgrüne Kristall das Laserlicht absorbiert, muß darauf geachtet werden, daß man die eingestrahlte Leistungsdichte möglichst gering hält. Bei diesem Experiment lag die Laserleistung zwischen 10 mW und 15 mW. Unter gekreuzten Polarisatoren P und A ergeben sich die Umwandlungstemperaturen zu $T_{c1} = 111$ K und $T_{c2} = 103$ K (s. Abb. 45).

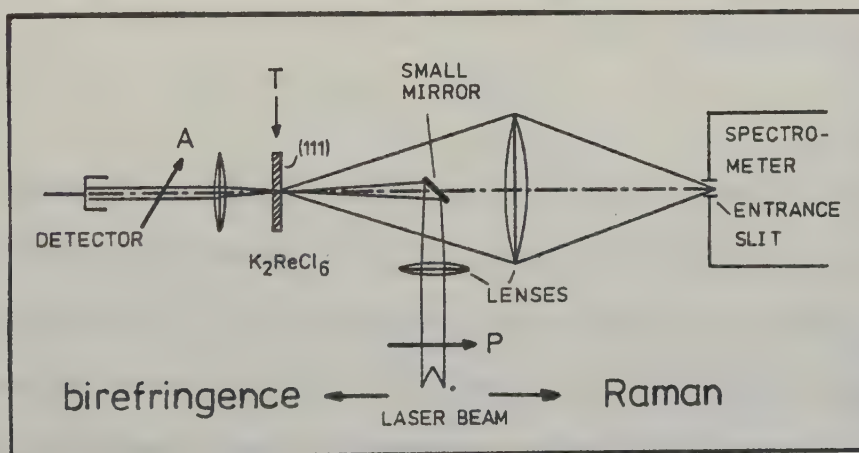


Abb. 44 : Gleichzeitige Messung der Doppelbrechung und des Ramanspektrums von K_2ReCl_6

Da mit diesen geringen Leistungen leider keine Ramanspektren der

intensitätsschwachen Moden im externen Gitterschwingungsbereich zu erhalten sind, muß die Laserleistung erhöht werden, was mit einer zusätzlichen Aufheizung des lokalen Streuvolumens im Kristall verbunden ist.

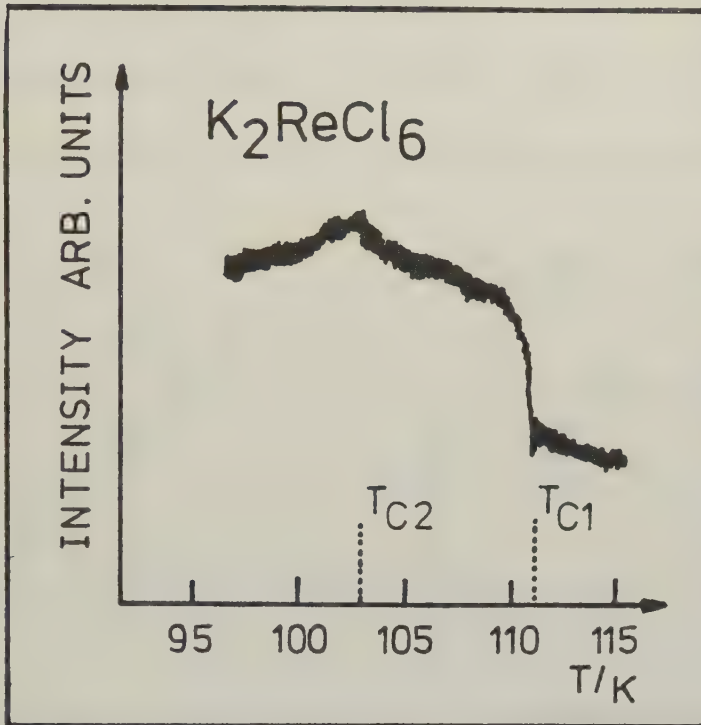


Abb. 45 : Qualitative Doppelbrechungsmessung zur Lokalisierung der kritischen Temperaturen T_{c1} und T_{c2} in K_2ReCl_6

Um diese lokale Erwärmung als Funktion der eingestrahlichten Leistungsdichte darstellen zu können, wird die Temperatur einmal von einem Platin - Widerstand (Pt 100) gemessen, der nahe bei der Probe im He - Kontaktgas befestigt ist, und andererseits durch das Intensitätsverhältnis der Stokes- bzw. Antistokes - Linien der internen T_{2g} - Mode bestimmt [z.B.26]. Diese Abhängigkeit ist in Abb. 46(a) dargestellt. In Abb. 46(b) ist die Intensität der $(X E_g)$ - Komponente der $[ReCl_6]^{2-}$ - Rotationsmode als Funktion der auf die beiden Arten gemessenen Temperaturen

aufgetragen. Das Auftreten dieser Mode im Spektrum, deren Intensität ein kritisches Verhalten zeigt, wird wie im Fall von K_2SnCl_6 als Beweis für eine X - Punkt Kondensation der Oktaederrotationsmode genommen (vgl. dazu Abb. 41).

Die Erwärmung des Streuvolumens beträgt bei einer eingestrahnten Laserleistung von 75 mW etwa 6 K (s. Abb. 46(a)).

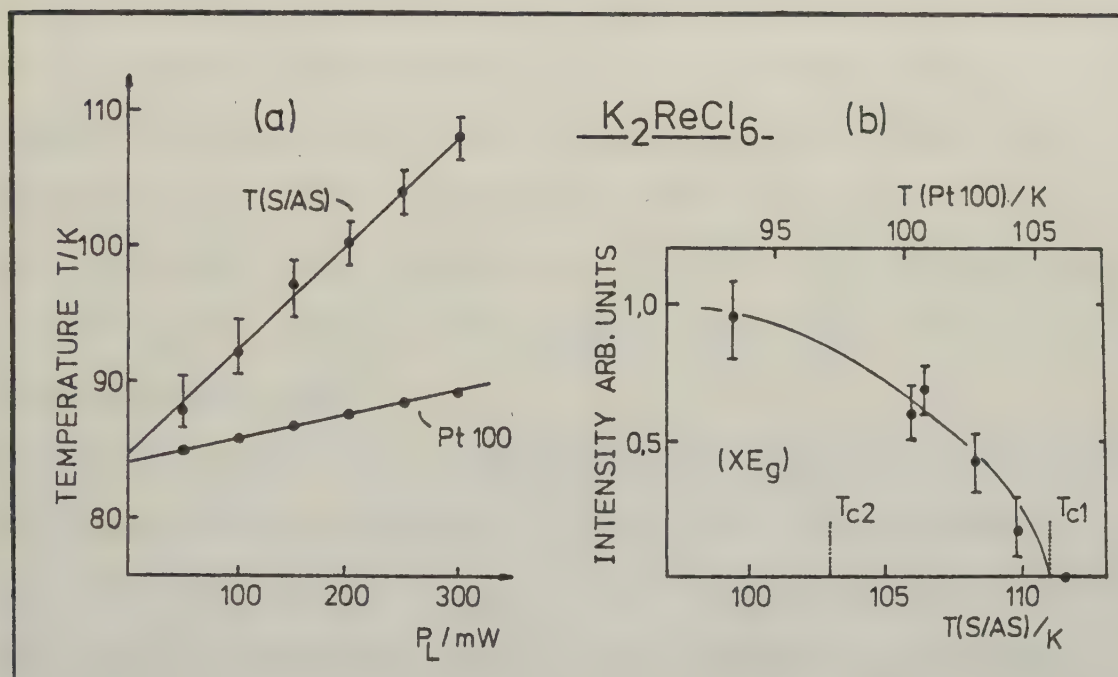


Abb. 46 : (a) Temperatur des Streuvolumens in K_2ReCl_6 bestimmt über das Stokes - Antistokes - Intensitätsverhältnis $T(S/AS)$ der internen T_{2g} - Mode im Vergleich zur Temperatur des Platin - Widerstandes $T(Pt 100)$ im Kontaktgas

(b) Intensitätsverhältnis der (XE_g) - Komponente der $[ReCl_6]^{2-}$ - Rotationsmode

Richtet man sich nach der gemessenen $T(S/AS)$ - Temperatur, so tritt diese (XE_g) - Mode unterhalb der Phasenumwandlung kubisch - tetragonal (T_{c1}) im Spektrum auf, was wie bei K_2SnCl_6 für eine X - Punkt Kondensation der Rotationsmode spricht.

Nach der Platin - Widerstandsmessung im Kontaktgas jedoch würde diese

Mode erst unterhalb $T_{c2} = 103$ K im Spektrum auftauchen; dieser Fall bestätigt die in der Literatur aufgestellte Behauptung, daß erst die Phasenumwandlung bei T_{c2} von dem Weichwerden der X - Punkt - Rotationsmode getrieben wird.

Da man aber sicherlich davon ausgehen kann, daß der K_2ReCl_6 - Kristall aufgrund der Absorption des Lichts lokal aufgeheizt wird, sprechen diese Meßergebnisse eher für eine Kondensation der Rotationsschwingung am X - Punkt der Brillouinzone bei $T_{c1} = 111$ K wie bei K_2SnCl_6 .

Dagegen spricht einmal die Neutronenstreuungsmessung der Temperaturabhängigkeit dieser Mode von Lynn et al. [14] (vgl. auch Kap. 5.2); der Fehlerbalken dieser Meßpunkte in Abb. 18(b) in der Umgebung von T_{c1} und T_{c2} ist jedoch so groß, daß diese Messung den Sachverhalt nicht eindeutig klären kann.

Zum zweiten bestätigt die röntgenographische Messung der Überstrukturreflexe nach O'Leary und Wheeler [13] (s. Abb. 10(b)) die These, daß nur der Übergang bei T_{c2} von einer X - Punkt Kondensation getrieben wird. Da aber der Temperaturbereich der tetragonalen Zwischenphase von K_2ReCl_6 nur 7 K beträgt und keine Fehlerbalken angegeben sind, kann auch diese Messung den jeweiligen Ablauf der Phasenumwandlungen bezüglich X - Punkt und Γ - Punkt Kondensation nicht eindeutig festlegen.

Die gleichzeitige Messung des Ramanspektrums und der Doppelbrechung scheint zur Zeit die plausibelste Erklärung des Ablaufs der Phasentransformationen in K_2ReCl_6 zu liefern. Demnach läßt sich für die tetragonale Zwischenstruktur die Raumgruppe D_{4h}^6 gemäß Tab.(10) bei einer Umwandlung 2.Ordnung vorschlagen.

b) Temperaturabhängigkeit der externen Moden von K_2ReCl_6

Da über die Tieftemperaturstruktur von K_2ReCl_6 unterhalb $T_{c3} = 76$ K wenig bekannt ist, soll die Zuordnung der Moden mit den Symbolen der kubischen Hochtemperaturphase in Klammern getroffen werden.

Abb. 47 zeigt ein Ramanspektrum von K_2ReCl_6 bei 6,5 K.

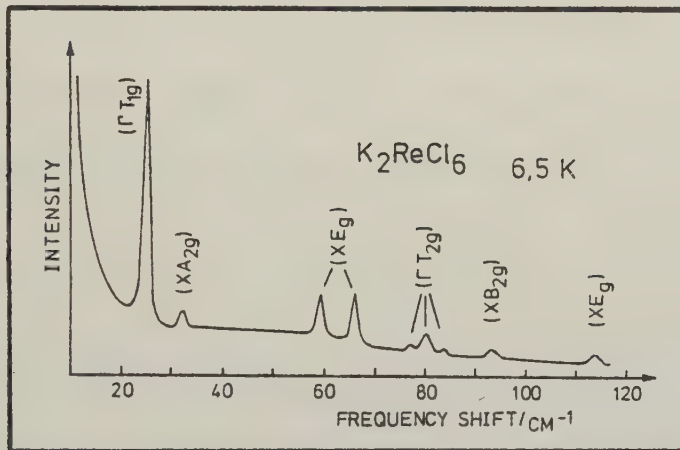


Abb. 47 : Tieftemperaturspektrum ($T = 6,5$ K)
von K_2ReCl_6

Die Identifikation der Linien ist die gleiche wie im Falle des Tieftemperaturspektrums von K_2SnCl_6 (vgl. Abb. 42). Die für die Phasenumwandlungen bei T_{c1} und T_{c2} verantwortlichen Rotationsmoden zeigen einen ähnlichen Temperaturverlauf wie diejenigen in K_2SnCl_6 (s. Abb. 48).

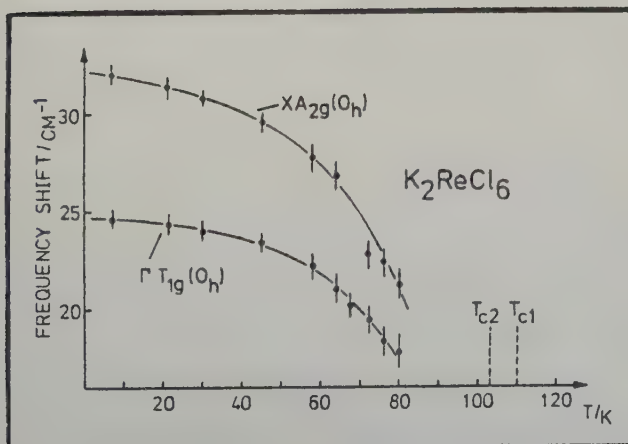


Abb. 48 :
Temperaturabhängigkeit der
Rotationsmoden von K_2ReCl_6
in der Tieftemperaturphase

In dem untersuchten Temperaturbereich überschneiden sich die ΓT_{1g} - und die XA_{2g} - Schwingung nicht, was ebenfalls dafür spricht, daß die Umwandlung bei $T_{c2} = 103$ K von der ΓT_{1g} - Mode getrieben wird und die Transformation bei $T_{c1} = 110$ K von der X - Punkt (XA_{2g})- Mode.

Diese Schwingungen sind in unmittelbarer Nähe der Phasenumwandlungen leider nicht mehr im Ramanspektrum zu beobachten, da sie aufgrund ihrer geringen Energie in der Flanke der Rayleighlinie verschwinden.

Die Moden zeigen kein anomales Verhalten bezüglich der Phasenumwandlung bei $T_{c3} = 76$ K. Offensichtlich scheint in diesem Fall kein "soft" Phonon die Umwandlung zu treiben.

7.4 Druckmessungen an K_2SnCl_6

7.4.1 p - T - Phasendiagramm

Die bei der Phasenumwandlung kubisch - orthorhombisch (T_{c1}) im Spektrum (s. Abb. 41) auftretende Mode $\Gamma B_{2g} + \Gamma B_{2g}$ (XE_g) vom X - Punkt der fcc - Brillouinzone her wird als Kriterium für diese Phasentransformation genommen. Die Temperatur wird bei konstant eingestelltem hydrostatischen Druck so lange variiert, bis diese Mode im Spektrum erscheint oder verschwindet.

Abb. 49(a) zeigt zwei Ramanspektren von K_2SnCl_6 bei verschiedenen Temperaturen und konstantem Druck. Man erkennt deutlich, daß der Kristall bei einem Druck von 7,5 kbar seine Phase zwischen $T = 268,5$ K und $T = 269,5$ K ändert. Abb. 49(b) enthält das auf diese Weise gemessene p - T - Phasendiagramm von K_2SnCl_6 zwischen der kubischen Hochtemperaturphase und der orthorhombischen Zwischenphase.

Die Steigung dp_c/dT_{c1} ist positiv und beträgt $dp_c/dT_{c1} = 1,14$ kbar/K. Bei Raumtemperatur ist diese Phasenumwandlung in der Diamantzange erzeugt worden bei einem Druck von $p_c \cong 45$ kbar, dieses Wertepaar liegt ebenfalls auf der Geraden in Abb. 49(b).

Kritisch bei der Auswertung der Spektren ist die Tatsache, daß man nicht absolut genau festlegen kann, wann die Linie aus dem Untergrund wächst. Die angegebene Steigung ist relativ genau, kann aber absolut gesehen etwas zu tieferen Drücken verschoben sein.

Da bei der Phasentransformation orthorhombisch - monoklin (T_{c2}) wegen der Γ - Punkt Kondensation der Rotationsmode keine neuen Moden im Ramanspektrum auftreten, muß dieses Phasendiagramm auf eine andere Weise bestimmt werden.

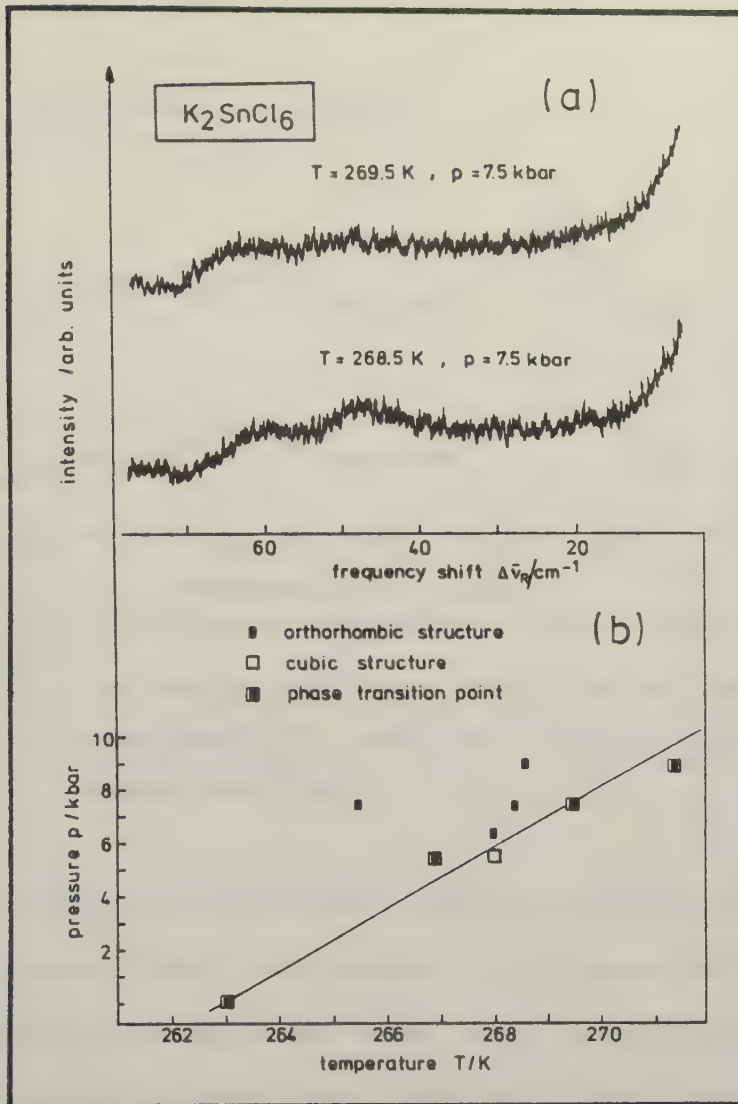


Abb. 49 : (a) Ramanspektren von K_2SnCl_6 bei konstantem Druck und verschiedenen Temperaturen
(b) p - T - Phasendiagramm für die kubisch - orthorhombische Phasenumwandlung (T_{c1}); Kästchengröße entspricht Fehlertoleranzen

Qualitative Aussagen über die Steigung dp_c/dT_{c2} im p - T - Phasendiagramm lassen sich aus der Druckverschiebung der weichwerdenden $[SnCl_6]^{2-}$ -Rotationsschwingung $2\Gamma_B + \Gamma_A$ (Γ_{T1g}) gewinnen.

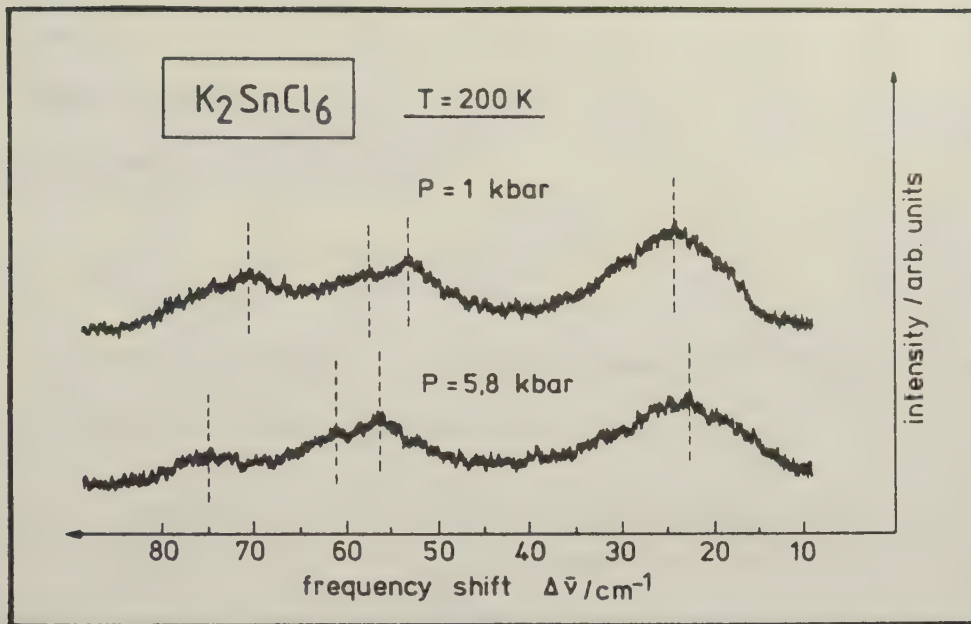


Abb. 50 : Druckabhängigkeit der Rotationsmoden und der externen Gitterschwingung von K_2SnCl_6 in der monoklinen Phase

Unter Druckerhöhung bei konstanter Temperatur (s. Abb. 50) verschiebt sich die Frequenz dieser Rotationsmode zu kleineren Werten, während sich die Energie der restlichen Moden erhöht. Dieses Verhalten beweist, daß die Rotationsschwingung unter Druck weich wird, was eine eindeutige Zuordnung der "soft - mode" in der monoklinen Tieftemperaturphase liefert. Bei einer Temperaturvariation ($p = \text{const}$) läßt sich eine eindeutige Zuordnung der "soft - mode" nicht treffen, da sich alle externen Schwingungen bei Temperaturerhöhung zu niedrigeren Energien hin verschieben.

Das Weichwerden der Rotationsmode unter Druck führt demnach zu einer Erniedrigung der Phasenumwandlungstemperatur T_{c2} , d.h. aber, daß die Steigung dp/dT_{c2} im Phasendiagramm negativ sein muß.

Einen quantitativen Wert für die Steigung dp_c/dT_{c2} erhält man folgendermaßen:

Der temperaturabhängige Verlauf dieser "soft - mode" sollte nach der Landau - Theorie [7] die Form

$$\Delta \bar{\nu}^2(T_{1g}) = a (T_{c2} - T) + b \quad (55)$$

besitzen. Aus den Meßdaten der reinen Temperaturabhängigkeit gemäß Abb. 43 ergeben sich für a und b die Werte:

$$a = 6,5 \text{ cm}^{-2} \text{ K}^{-1} \quad \text{und} \quad b = 245 \text{ cm}^{-2}$$

Aufgelöst nach T_{c2} und nach Einführung des Drucks als Parameter erhält man:

$$T_{c2}(p_c) = \frac{\Delta \bar{\nu}^2(T_{1g}, p_c) - 245 \text{ cm}^{-2} + 6,5 \text{ cm}^{-2} \text{ K}^{-1} T}{6,5 \text{ cm}^{-2} \text{ K}^{-1}} \quad (56)$$

Gemäß Gl. (56) können nun Werte für T_{c2} berechnet werden, wenn man bei konstanter Temperatur T und verschiedenen Drücken p die Frequenzverschiebungen $\Delta \bar{\nu}(p_c)$ ermittelt. Der Fehler in den kritischen Temperaturen beträgt dabei etwa 1 %. Das mit dieser Methode ausgerechnete Phasendiagramm für $p_c(T_{c2})$ zeigt Abb. 51.

Die Steigung dp_c/dT_{c2} beträgt: $dp_c/dT_{c2} = - 0,33 \text{ kbar/K}$

Die stabile Phase von $K_2\text{SnCl}_6$ ist die orthorhombische Zwischenstruktur, da bei jeder Temperatur der Druck so gewählt werden kann, daß diese Struktur eingenommen wird.

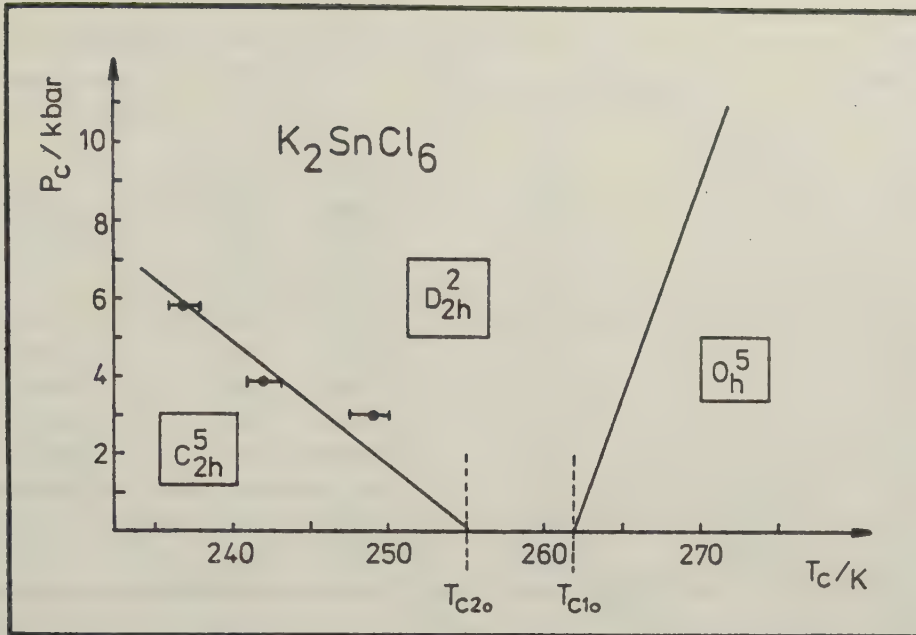


Abb. 51 : p - T - Phasendiagramm für K_2SnCl_6 ; die Fehlerbalken für die rechte Gerade sind aus Abb. 49(b) zu entnehmen.

7.4.2 Druckabhängigkeit der internen Moden

Die Druckverschiebungen der internen Oktaederschwingungen (vgl. Kap. 3.) sind in der kubischen Hochtemperaturphase und in der monoklinen Tief-temperaturphase gemessen worden. Aus diesen Druckverschiebungen lassen sich die Grüneisen - Parameter γ_i , die die anharmonischen Vibrations-eigenschaften des Kristalls beschreiben, berechnen:

$$\gamma_i = \left(\frac{\partial \ln \Delta \bar{\nu}_i}{\partial \ln V} \right)_T = - \frac{1}{\kappa} \left(\frac{\partial \ln \Delta \bar{\nu}_i}{\partial p} \right)_T \quad (57)$$

Die Kompressibilität κ ist Tab.(15) zu entnehmen.

In Tab.(20) sind die Grüneisen - Parameter für K_2SnCl_6 und zum Vergleich diejenigen von SnI_4 [29] zusätzlich zu den Druckverschiebungen $d(\Delta \bar{\nu}_i)/dp$ einiger ionischer Verbindungen [30] aufgelistet.

Verbindung	$\Delta\bar{\nu}_i$ [cm ⁻¹]	$d\Delta\bar{\nu}_i/dp$ [cm ⁻¹ /kbar]	γ_i	Mode
K ₂ SnCl ₆	170,1 (295K)	0,73	0,61	T _{2g}
	171,8 (220K)	0,79	0,66	
	322,0 (295K)	1,01	0,45	A _{1g}
	322,0 (220K)	1,03	0,45	
	242,8 (295K)	0,64	0,38	E _g
	244,4 (220K)	0,61	0,35	
K ₂ PtCl ₆	345 (295K)	0,62	-	T _{1u}
K ₂ PdCl ₆ (i)	360 (295K)	0,43	-	T _{1u}
K ₂ PtCl ₄	325 (295K)	0,25	-	E _u
K ₂ PdCl ₄	190 (295K)	0,35	-	E _u
SnI ₄ (ii)	53 (295K)	0,85	0,8	E
	65 (295K)	0,44	0,3	T ₂
	147 (295K)	0,41	0,1	A ₁

Tab.(20) : Druckparameter der internen Oktaedermoden von K₂SnCl₆ verglichen mit denjenigen anderer Ionenkristalle (i) : [30] (ii) : [29]

Die Druckparameter der internen Schwingungen von K₂SnCl₆ sind vergleichbar mit denen anderer ionischen Verbindungen.

In der Nähe der strukturellen Umwandlungen sind die Druckverschiebungen dieser Moden ebenfalls gemessen worden. Dabei zeigen die Frequenzverschiebungen jedoch kein anomales Verhalten.

7.4.3 Statisches Modell für die Phasenumwandlungen

Für die druck- und temperaturinduzierten strukturellen Phasenumwandlungen bei T_{c1} soll ein statisches Modell entwickelt werden. Durch Temperaturerniedrigung oder Druckerhöhung wird die Elementarzelle gleichmäßig komprimiert, was auf die maßgeblichen interatomaren Wechselwirkungen großen Einfluß ausübt.

Ein Ansatz für ein solches Modell wurde von Ihringer [11] gemacht. Der Autor interpretiert die Phasenumwandlung in K_2SnCl_6 bei T_{c1} mit Hilfe der Abstoßungsparameter der Cl^- und K^+ - Ionen.

Das in diesem Kapitel vorgestellte Modell beschreibt die displaziven Umwandlungen in A_2MX_6 - Verbindungen, die durch eine Drehung der $[MX_6]^{2-}$ -Oktaeder aufgrund der Abstoßung der Halogenionen benachbarter Oktaeder in einer Ebene verursacht werden. Für die A - Kationen gelten die in Kap. 2.3 aufgestellten Stabilitätskriterien, d.h., daß bei solchen Verbindungen, die strukturelle Umwandlungen durchlaufen, das Radiusverhältnis $R_A = r_{Aeff}/r_{Amax}$ im Bereich $0,89 < R_A < 0,98$ liegen muß, was für K_2SnCl_6 und K_2ReCl_6 gegeben ist.

Voraussetzungen für ein solches Modell sind weiterhin, daß sich die als starr angenommenen $[MX_6]^{2-}$ - Oktaeder in einer Ebene um eine Achse senkrecht zu dieser Ebene drehen können. Es werden außerdem nur die Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn berücksichtigt.

Die maßgeblichen Wechselwirkungen bestehen zwischen den X^- - Ionen benachbarter Oktaeder und zwischen den A^+ - und X^- - Ionen in nächster Umgebung; das zentrale Metallion wird von den Halogenliganden genügend abgeschirmt, so daß es keinen Beitrag zur Wechselwirkung in niedrigster Näherung liefert.

Allgemein erhält man für die Bewegungsgleichung in einem solchen Modell:

$$M_k \omega^2 u(k) = \sum_{k'} [R(k,k') + Z(k)C(k,k')Z(k')] u(k') \quad (58)$$

mit

M_k	Masse des k - ten Ions
$Z(k)$	effektive Ladung des k - ten Ions
$u(k)$	Verschiebung des k - ten Ions entsprechend einer speziellen Normalschwingung der Frequenz ω
$R(k,k')$	Abstoßung zwischen den Ionen k und k'
$C(k,k')$	Coulomb - Wechselwirkung zwischen k und k'

Um die Anziehungs- und Abstoßungskräfte aufzählen zu können, muß man die jeweiligen an der Wechselwirkung beteiligten Partner bestimmen. Unter Berücksichtigung der Nächsten - Nachbarn - Wechselwirkung erhält man für A_2MX_6 - Verbindungen unter den oben genannten Voraussetzungen folgende Anziehungs- und Abstoßungsbeiträge:

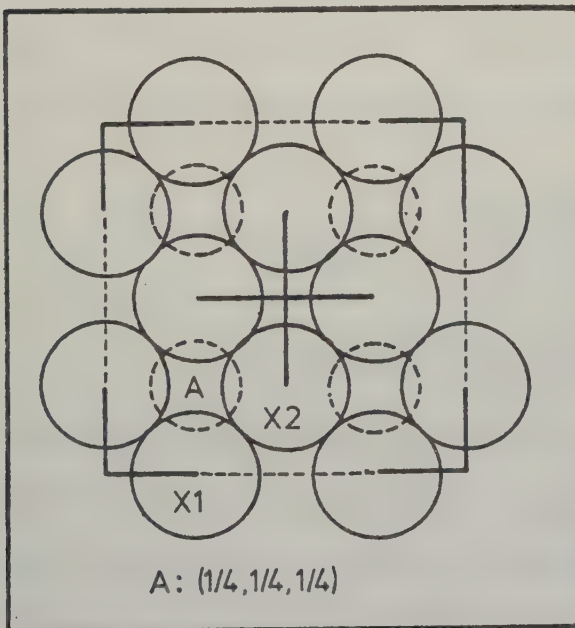


Abb. 52 :
Blick auf eine (001) - Fläche in
der fcc - Hochtemperaturphase von
 A_2MX_6 - Verbindungen

1. anziehendes Coulombpotential zwischen X1 und A
2. abstoßendes Potential zwischen X1 und A aufgrund der Überlappung von Atomorbitalen

3. abstoßendes Potential zwischen X1 und X2 benachbarter Oktaeder aufgrund der Orbitalüberlappung
4. abstoßendes Coulombpotential zwischen X1 und X2

Das kurzreichweitige abstoßende Potential wird in Born - Mayer - Form angesetzt:

$$R(k, k') = \lambda_{kk'} \exp(-r_{kk'}/\rho_{kk'}) \quad (59)$$

mit den Größen:

- $\lambda_{kk'}$ Stärke des abstoßenden Potentials
- $r_{kk'}$ Abstand der an der Wechselwirkung beteiligten Ionen k, k'
- $\rho_{kk'}$ Reichweitenparameter

Das langreichweitige Coulombpotential lautet:

$$Z(k) C(k, k') Z(k') = - \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \frac{Z(k) Z(k')}{r_{kk'}} \quad (60)$$

Das totale Potential Φ^{tot} ergibt sich gemäß den Beiträgen 1. bis 4. mit den Gleichungen (59) und (60) zu:

$$\begin{aligned} \Phi^{\text{tot}} = & \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \left\{ \frac{Z(X1)Z(X2)}{\tilde{r}_{X1-X2}} - \frac{Z(X1)Z(A)}{r_{X1-A}} \right\} \\ & + \lambda_{X1-A} \exp(-r_{X1-A}/\rho_{X1-A}) + \lambda_{X1-X2} \exp(-\tilde{r}_{X1-X2}/\rho_{X1-X2}) \end{aligned} \quad (61)$$

Da die Phasenübergänge von der Rotationsmode der $[MX_6]^{2-}$ -Oktaeder induziert werden, müssen die Abstände $r_{kk'}$ als Funktion des Drehwinkels θ dargestellt werden (s. Abb. 53).

$$r_{X1-X2} = \begin{cases} 2a_o [1/16 + 2u^2(1-|\cos\theta|)-1/2 u|\sin\theta|]^{1/2}; & r_{X1-X2} < R_{X1-X2} \\ a_o \sqrt{2} (1/4 - u \cos\theta + u^2)^{1/2} & ; R_{X1-X2} < r_{X1-X2} \end{cases} \quad (62)$$

mit u = Halogenparameter.

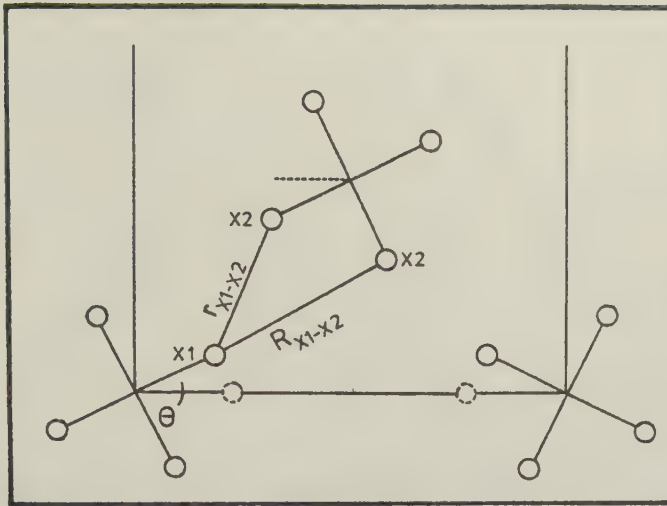


Abb. 53 : Zur Berechnung der Funktion
 $r_{kk'} = f(\theta)$

Die Werte für die Parameter $\lambda_{kk'}$ und $\rho_{kk'}$, sowie die effektiven Ladungen $Z(k), Z(k')$ sind leider nicht bekannt. Qualitativ jedoch läßt sich die Phasenumwandlung mit diesem Modell erzeugen, indem man die Gitterkonstante a_0 verkleinert, was einer Temperaturerniedrigung oder einer Druckerhöhung entspricht. Dadurch wird nämlich der Reichweitenparameter $\rho_{kk'}$ scheinbar vergrößert, was die abstoßenden Beiträge des Gitterpotentials beeinflusst.

In Abb. 54 sind die einzelnen Beiträge und das jeweilige totale Gitterpotential als Funktion des Drehwinkels θ bei verschiedenen Gitterkonstanten a_0 dargestellt.

Abb. 54(a) gibt die Verhältnisse weit oberhalb der Phasenumwandlung wieder. Die Coulombanziehung $X1-A$ und die Überlappabstoßung zwischen diesen beiden Ionen ergibt den Verlauf der Kurve (2). Die Coulombanziehung besitzt ein Potentialminimum bei $\theta = 45^\circ$, andererseits ist bei diesem Winkel die Überlappabstoßung maximal, so daß sich insgesamt ein Potentialminimum bei $\theta = 0^\circ$ ergibt. Die $X1-X2$ Überlappabstoßung (1) weist dann ein Minimum auf, wenn gemäß Abb. 53 die Abstände r_{x1-x2} und

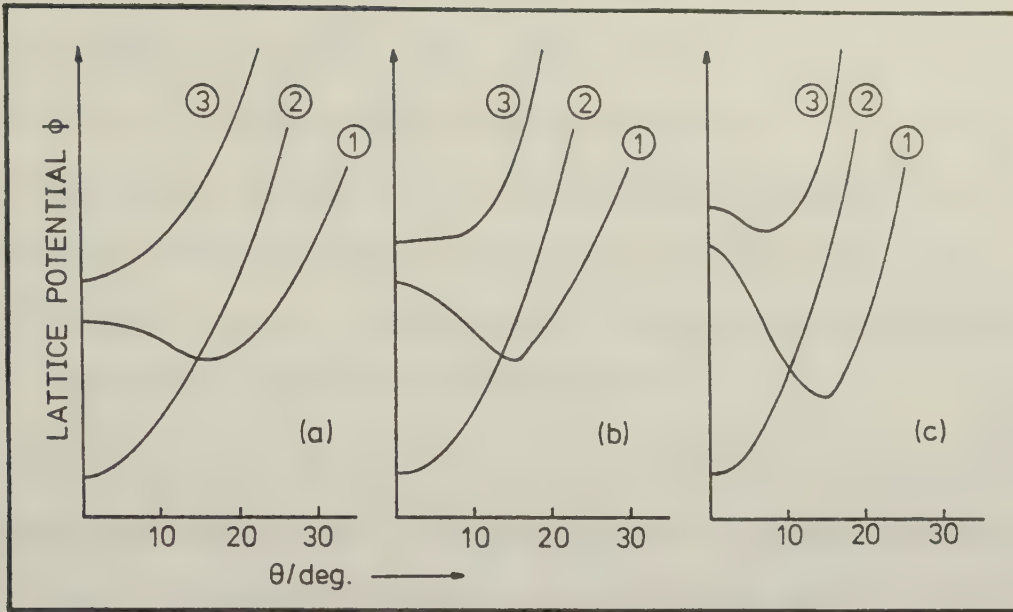


Abb. 54 : Gitterpotentiale bei verschiedenen Gitterkonstanten (λ_{kk} und ρ_{kk} willkürlich) ; die Gitterkonstante nimmt von (a) nach (c) ab.

R_{X1-X2} gleich groß sind. Dieser Fall ist bei einem Drehwinkel von $\theta = 14^\circ$ gegeben. Die X1-X2 Coulombabstoßung nimmt zwar bei steigendem Drehwinkel zu, beeinflusst aber die Lage des Minimums nicht. Das aus (1) und (2) aufsummierte Gitterpotential zeigt demnach ein Minimum bei $\theta = 0^\circ$, was der kubischen Gleichgewichtslage entspricht.

Verkleinert man die Gitterkonstante, so erhält man die Potentialverläufe in Abb. 54(b). Die X1-X2 Potentialbarriere bei $\theta = 0^\circ$ nimmt zu, das Potentialminimum bei $\theta = 14^\circ$ sackt tiefer (Kurve (1)). Das X1-A Summenpotential (2) steigt etwas schneller an als in Abb. 54(a).

Das Minimum des totalen Gitterpotentials (3) wird sehr breit. Der Oktaeder hat die Möglichkeit, über einen Winkelbereich von mehreren Grad 'weich' zu schwingen, die Ruhelage ist nicht mehr eindeutig festgelegt. In diesem Bereich werden die Rückstellkräfte sehr klein, es können dynamische Fluktuationen der Rotationsmode auftreten.

Bei weiterer Verkleinerung der Gitterkonstanten ergeben sich die Potentialverläufe gemäß Abb. 54(c). Hier ist nun die Potentialbarriere bei $\theta = 0^\circ$ so weit angestiegen und das Minimum bei $\theta = 14^\circ$ so weit abgesunken, daß der Verlauf des X1-X2 Überlappopotentials ① ein verschobenes Minimum im totalen Gitterpotential ③ erzeugt. Der Oktaeder schwingt um eine neueingestellte Ruhelage bei einem Winkel $\theta \cong 7^\circ$, der Kristall hat seine Phase geändert.

Dieses einfache Modell zeigt, daß man die displazive Umwandlung durch das Verhalten der Überlappabstoßung bezüglich der Halogenionen benachbarter $[\text{MX}_6]^{2-}$ -Oktaeder in einer Ebene beschreiben kann.

Eine X - Punkt Kondensation, d.h. eine phasenkorrelierte Bewegung der Oktaeder in verschiedenen Ebenen, erklärt dieses einfache Modell nicht, da nur die Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn vorausgesetzt war.

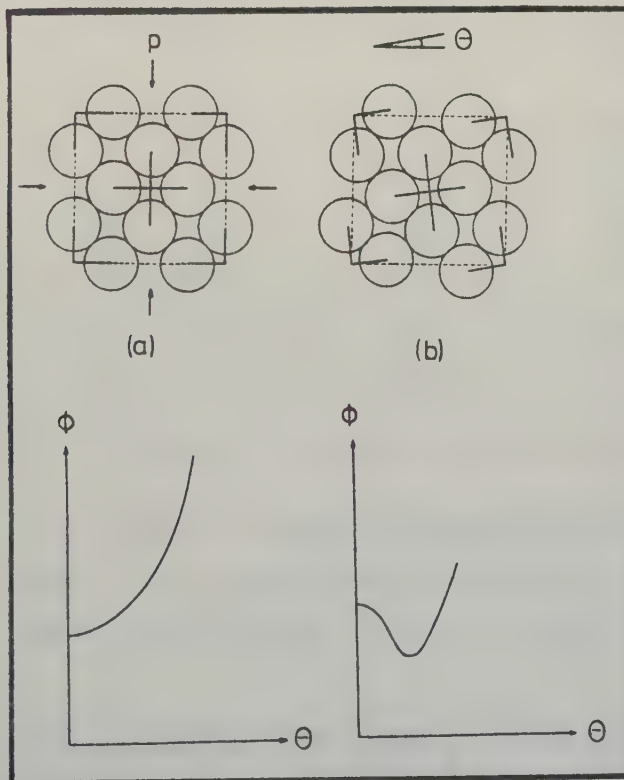


Abb. 55 : Blick auf die $[\text{MX}_6]^{2-}$ -Oktaeder in einer (001)-Ebene und korrespondierende Gitterpotentiale

(a) ungestörtes kubisches System

(b) gestörtes System unter hydrostatischem Druck

Weil über die Reichweitenparameter ρ_{kk} , nichts bekannt ist, erscheint eine Ausdehnung dieses Modells auf die Wechselwirkung übernächster Nachbarn nicht sinnvoll zu sein.

Abb. 55 faßt noch einmal das Modell mit den dazugehörigen Gitterpotentialen qualitativ zusammen.

7.4.4 Diskussion des Phasendiagramms von K_2SnCl_6

Das im vorherigen Kapitel vorgeschlagene Modell für die strukturelle Phasenumwandlung beschreibt nicht die dynamischen Aspekte bezüglich der Kondensation der Rotationsmode am Γ - Punkt oder am X - Punkt der Brillouinzone.

Probe	Mode (Symmetrie)	T_c (K)	dp/dT_c (kbar/K)
K_2SnCl_6	Z.R. (X^{4+})	262	+ 1,14
	Z.Z. (Γ^{4+})	255	- 0,33
$SrTiO_3$	Z.R. (R_{25})	110	+ 0,59
	Z.Z. (Γ_{15})	36	- 0,07
$PbZrO_3$	Z.R.	507	+ 0,22
	Z.Z. (Γ_{15})	475	- 0,06
$PbHfO_3$	Z.R.	434	+ 0,17
	Z.Z. (Γ_{15})	378	- 0,10
$BaTiO_3$	Z.Z. (Γ_{15})	393	- 0,19
$PbTiO_3$	Z.Z. (Γ_{15})	765	- 0,12
$SbSI$	Z.Z.	292	- 0,03
$Pb_5Ge_3O_{11}$	Z.Z.	450	- 0,15

Tab.(21) : Soft - Moden, Umwandlungstemperaturen und Steigungen dp/dT_c von einigen Perowskiten und von anderen Verbindungen nach [31] im Vergleich zu K_2SnCl_6

Zunächst soll das Phasendiagramm von K_2SnCl_6 mit Diagrammen anderer Verbindungen verglichen werden. In Tab.(21) sind die Steigungen dp/dT_c

einiger Perowskite und anderer Verbindungen angegeben.

Es fällt auf, daß die Steigungen dp/dT_c negativ sind, falls die Umwandlung von einem Γ - Punkt Phonon (Z.Z.) getrieben wird, während dp/dT_c positiv ist, wenn die Transformation von einem Zonenrandpunkt - Phonon (Z.R.) induziert werden.

Falls eine Verbindung der Perowskite mehrere Phasenänderungen durchläuft, so tritt erst eine Randpunktkondensation auf, und danach eine Γ - Punkt Kondensation. Wenn die jeweilige Verbindung nur eine Umwandlung erfährt, handelt es sich dabei um eine Γ - Punkt Kondensation.

Diese drei empirischen Regeln scheinen im Falle der Perowskite gültig zu sein; ob man die letzten beiden Regeln auch auf die Hexahalogenometallate übertragen kann, läßt sich nach dem heutigen Stand des Wissens noch nicht aussagen, da erst bei wenigen Verbindungen der Hexahalogenometallaten der genaue Ablauf der Umwandlungen bekannt ist. K_2SnCl_6 und eventuell auch K_2ReCl_6 passen in dieses Schema hinein, ebenso K_2OsCl_6 (eine Γ - Punkt Kondensation bei 45 K [28]).

Samara et al. [31] schlagen die Hypothese vor, daß eine Γ - Punkt Kondensation eine negative Steigung ($dp/dT_c < 0$) im Phasendiagramm erzeugt, während das Weichwerden eines Randpunktphonons eine positive Steigung ($dp/dT_c > 0$) ergibt. Unter der Annahme einer harmonischen Approximation läßt sich die Frequenz der Soft - Mode allgemein darstellen als

$$\omega_s^2 \propto [\text{kurzreichweitige WW} - \text{langreichweitige WW}], \quad (64)$$

wobei die Wechselwirkungs(WW)potentiale gemäß Gl.(58) in Born - Mayer Form für die kurzreichweitigen und in Coulomb Form für die langreichweitigen Wechselwirkungen angesetzt werden können. Falls unter hydrostatischem Druck die intermolekularen Abstände r_{kk} verkleinert werden, steigen die kurzreichweitigen, abstoßenden Potentiale stärker

an als die langreichweitigen, anziehenden Potentiale.

Bei einer Γ - Punkt Kondensation hat dieser Aspekt zur Folge, daß die Frequenz ω_s gemäß Gl.(64) zunimmt. Setzt man diese Frequenz in der Form

$$\omega_s^2 \propto (T - T_c) \quad ; \quad T > T_c \quad (65)$$

oberhalb T_c an, so beinhaltet eine Vergrößerung von ω_s eine Erniedrigung der Phasenumwandlungstemperatur T_c ($T = \text{const}$), was zu einer negativen Steigung ($dp/dT_c < 0$) im Phasendiagramm führt.

Bei einer Zonenrandpunkt-Kondensation kann der Anstieg von T_c mit zunehmenden Druck mit einer Erniedrigung der Frequenz ω_s interpretiert werden, was aus Gl.(65) folgt.

Nach Samara läßt sich in diesem Fall die Frequenz ω_s darstellen als:

Randpunktkondensation

$$\omega_s^2 \propto [\text{langreichweitige WW} - \text{kurzreichweitige WW}] \quad (66)$$

Bei Druckerhöhung steigen auch hier die kurzreichweitigen Potentiale stärker an als die langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkungen, was zu der geforderten Erniedrigung von ω_s führt.

Eine quantitative Analyse der Wechselwirkungspotentiale im A_2MX_6 - Gitter ist sehr schwierig durchzuführen, da man eine sehr große Anzahl von Wechselwirkungspartnern berücksichtigen muß, und somit eine quantitative Bestätigung von Samara's Theorie hier nicht gegeben werden kann.

Ein Versuch, das Phasendiagramm von K_2ReCl_6 mit Hilfe der Ramanstreuung zu messen, ist leider wegen erheblicher experimenteller Schwierigkeiten gescheitert. Die Bestimmung dieses Phasendiagramms gäbe sicherlich mehr Aufschluß über den Ablauf der Umwandlungen bezüglich X - Punkt

und T - Punkt Kondensation der Rotationsmode.

Wahrscheinlich läßt sich dieses Phasendiagramm von K_2ReCl_6 mit der Kernquadrupolresonanzmethode unter Druck einfacher ermitteln, jedoch steht eine geeignete Hochdruckzelle für Messungen bei tiefen Temperaturen noch nicht zur Verfügung.

8. ZUSAMMENFASSUNG

Die strukturellen, displaziven Phasenumwandlungen in den Hexahalogenometallaten K_2SnCl_6 und K_2ReCl_6 sind mit Hilfe der inelastischen Lichtstreuung untersucht worden.

Da die $[MX_6]^{2-}$ -Oktaederrotationsmoden, die die Phasentransformationen induzieren, in der kubischen Hochtemperaturphase nicht ramanaktiv sind und somit nicht mit der inelastischen Lichtstreuung spektroskopiert werden können, wurde nach einer Möglichkeit des indirekten Nachweises gesucht.

Brillouinstreumessungen zeigen eine starke elastische Anomalie bezüglich der symmetrieadaptierten elastischen Konstanten $c_E \propto c_{11} - c_{12}$ in beiden Kristallsystemen. Das schon weit oberhalb der Umwandlungstemperatur T_{c1} einsetzende Weichwerden von $c_{11} - c_{12}$ läßt sich mit Hilfe der Kopplung des homogenen elastischen Verzerrungsfeldes an die Fluktuationen des Ordnungsparameters interpretieren. Eine Symmetrieanalyse dieser Kopplung fordert, daß bei einer X - Punkt Kondensation der Rotationsmode die elastische Konstante c_E renormiert wird, während der Schermodul c_{44} höchstens schwach beeinflusst wird. Bei einer Γ - Punkt Kondensation der Rotationsmode sollte man eine Renormierung von $c_{11} - c_{12}$ und c_{44} erwarten.

Die Messungen an K_2SnCl_6 sprechen also für eine X - Punkt - Umwandlung. Eine Landau - Analyse schlägt für die orthorhombische Zwischenphase von K_2SnCl_6 unterhalb T_{c1} die Raumgruppe D_{2h}^2 (Pnnn) vor, die Phasenumwandlung ist schwach 1. Ordnung.

Ramanmessungen an K_2SnCl_6 und K_2ReCl_6 in den Zwischen- und Tieftemperaturphasen deuten darauf hin, daß in beiden Systemen die erste Phasenumwandlung von der kubischen Hochtemperaturphase her vom Weichwerden

der Rotationsmode am X - Punkt der Brillouinzone induziert wird, die zweite Umwandlung (T_{c2}) jeweils von der Γ - Punkt Kondensation der Rotationsschwingung. Leider ließ sich die elastische Konstante c_{44} aufgrund erheblicher experimenteller Schwierigkeiten temperaturabhängig nicht verfolgen, so daß eine weitere Bestätigung für diese Hypothese noch aussteht.

Zusätzlich ist das p - T - Phasendiagramm von K_2SnCl_6 mit der Ramanstreuung gemessen worden. Unter hydrostatischem Druck verschiebt sich bei der X - Punkt Kondensation der Rotationsmode die Phasenumwandlungstemperatur T_{c1} zu höheren Werten, d.h. $dp/dT_{c1} > 0$, während bei der Γ - Punkt Kondensation (T_{c2}) sich eine negative Steigung, $dp/dT_{c2} < 0$, im Phasendiagramm ergibt. Dieses Verhalten von K_2SnCl_6 fügt sich in das Schema einiger Perowskite ein, deren Phasendiagramme ebenfalls zeigen, daß $dp/dT_c > 0$ ist bei einer Zonenrandpunkt-Kondensation der betreffenden optischen Mode, bzw. $dp/dT_c < 0$ bei einer Γ - Punkt Kondensation.

Die Phasenumwandlung in K_2SnCl_6 von der kubischen Hochtemperaturstruktur in eine Struktur mit niedrigerer Symmetrie (T_{c1}) läßt sich mit einem einfachen sterischen Modell erklären, wobei sich die abstoßende Wechselwirkung zwischen den Halogenionen benachbarter Oktaeder in einer Ebene als maßgebliche Wechselwirkung für die Phasentransformation herausgestellt hat.

Abschließend soll noch eine empirische Regel für die strukturellen Umwandlungen in den Perowskiten vorgeschlagen werden:

1. Durchläuft das jeweilige System mehrere strukturelle, displazive Phasenübergänge, so kondensiert von der kubischen Hochtemperaturstruktur her bei Temperaturerniedrigung erst eine Zonenrandpunktmode, und bei der zweiten Umwandlung eine Γ - Punkt Schwingung.
2. Falls nur eine strukturelle Umwandlung erfolgt, handelt es sich

dabei um eine Γ - Punkt Kondensation.

Ob sich auch die Hexahalogenometallate in diese Systematik einpassen, kann bisher aufgrund der fehlenden Information noch nicht ausgesagt werden. Die in dieser Arbeit untersuchten Hexahalogenometallate K_2SnCl_6 und K_2ReCl_6 , sowie die in der Literatur untersuchte Verbindung K_2OsCl_6 bestätigen nach dem heutigen Stand des Wissens diese Regel.

9. ANHANG

Inhaltsverzeichnis des Anhangs

	Seite
A I Darstellungsmatrizen $D_T(S)$ und identische Deckoperationen	A 133
A II Herleitung der elastischen Energie H^{elast} eines kubischen Kristalls	A 136
A III Herleitung der Hamiltonfunktion H^{int}	A 139
A IV Ausgewählte Meßtabellen	A 141

A I : Darstellungsmatrizen $D_{\Gamma}(S)$ und identische Deckoperationen

1. Für ΓT_{1g} ($\vec{q} = 0$; kleine Gruppe von $\vec{q}$ ist O_h)

Es gilt die Notation nach Jones [5], z.B.:

Die Matrix $D = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$ schreibt sich: $\bar{z} \bar{x} y$

$D(E) = D(I) = x y z$	$D(C_{4x}^+, S_{4x}^-) = x \bar{z} y$
$D(C_{2x}, \sigma_x) = x \bar{y} \bar{z}$	$D(C_{4y}^+, S_{4y}^-) = z y \bar{x}$
$D(C_{2y}, \sigma_y) = \bar{x} y \bar{z}$	$D(C_{4z}^+, S_{4z}^-) = \bar{y} x z$
$D(C_{2z}^+, \sigma_z) = \bar{x} \bar{y} z$	$D(C_{4x}^-, S_{4x}^+) = x z \bar{y}$
$D(C_{31}^+, S_{61}^-) = z x y$	$D(C_{4y}^-, S_{4y}^+) = \bar{z} y x$
$D(C_{32}^+, S_{62}^-) = \bar{z} x \bar{y}$	$D(C_{4z}^-, S_{4z}^+) = y \bar{x} z$
$D(C_{33}^+, S_{63}^-) = \bar{z} \bar{x} y$	$D(C_{2a}, \sigma_{da}) = y x \bar{z}$
$D(C_{34}^+, S_{64}^-) = z \bar{x} \bar{y}$	$D(C_{2b}, \sigma_{db}) = \bar{y} \bar{x} \bar{z}$
$D(C_{31}^-, S_{61}^+) = y z x$	$D(C_{2c}, \sigma_{dc}) = z \bar{y} x$
$D(C_{32}^-, S_{62}^+) = y \bar{z} \bar{x}$	$D(C_{2d}, \sigma_{dd}) = \bar{x} z y$
$D(C_{33}^-, S_{63}^+) = \bar{y} z \bar{x}$	$D(C_{2e}, \sigma_{de}) = \bar{z} \bar{y} \bar{x}$
$D(C_{34}^-, S_{64}^+) = \bar{y} \bar{z} x$	$D(C_{2f}, \sigma_{df}) = \bar{x} \bar{z} \bar{y}$

Die identischen Deckoperationen bei der Zerlegung des fcc - Gitters in vier sc - Gitter gemäß Kap. 4.1 erhält man folgendermaßen:

$$(g | \vec{t}) , (g | \vec{v}_\gamma + \vec{t}) \text{ mit } \gamma=x,y,z , g \in 0 , t \in T^{sc}$$

$$\text{und } \vec{v}_\gamma = a/2 (0,1,1) \quad \text{↻}$$

2. Für XA_{2g} ($\vec{q} = \vec{q}_X$; kleine Gruppe von $\vec{q}$ ist D_{4h})

identische Deckoperationen bei Zerlegung
des fcc - Gitters in vier sc - Gitter

$D(E) = D(I) = x y z$	$(C_{2x} \vec{v}_x)$ $(\sigma_x \vec{v}_x)$	$(C_{2y} \vec{v}_y)$ $(\sigma_y \vec{v}_y)$	$(C_{2z} \vec{v}_z)$ $(\sigma_z \vec{v}_z)$
$D(C_{2x}, \sigma_x) = x \bar{y} \bar{z}$	$(E \vec{v}_x)$ $(I \vec{v}_x)$	$(C_{2z} \vec{v}_y)$ $(\sigma_z \vec{v}_y)$	$(C_{2y} \vec{v}_z)$ $(\sigma_y \vec{v}_z)$
$D(C_{2y}, \sigma_y) = \bar{x} y \bar{z}$	$(C_{2z} \vec{v}_x)$ $(\sigma_z \vec{v}_x)$	$(E \vec{v}_y)$ $(I \vec{v}_y)$	$(C_{2x} \vec{v}_z)$ $(\sigma_x \vec{v}_z)$
$D(C_{2z}, \sigma_z) = \bar{x} \bar{y} z$	$(C_{2y} \vec{v}_x)$ $(\sigma_y \vec{v}_x)$	$(C_{2x} \vec{v}_y)$ $(\sigma_x \vec{v}_y)$	$(E \vec{v}_z)$ $(I \vec{v}_z)$
$D(C_{31}^+, S_{61}^-) = z x y$	$(C_{34}^+ \vec{v}_x)$ $(S_{64}^- \vec{v}_x)$	$(C_{32}^+ \vec{v}_y)$ $(S_{62}^- \vec{v}_y)$	$(C_{33}^+ \vec{v}_z)$ $(S_{63}^- \vec{v}_z)$
$D(C_{32}^+, S_{62}^-) = \bar{z} x \bar{y}$	$(C_{33}^+ \vec{v}_x)$ $(S_{63}^- \vec{v}_x)$	$(C_{31}^+ \vec{v}_y)$ $(S_{61}^- \vec{v}_y)$	$(C_{34}^+ \vec{v}_z)$ $(S_{64}^- \vec{v}_z)$
$D(C_{33}^+, S_{63}^-) = \bar{z} \bar{x} y$	$(C_{32}^+ \vec{v}_x)$ $(S_{62}^- \vec{v}_x)$	$(C_{34}^+ \vec{v}_y)$ $(S_{64}^- \vec{v}_y)$	$(C_{31}^+ \vec{v}_z)$ $(S_{61}^- \vec{v}_z)$
$D(C_{34}^+, S_{64}^-) = z \bar{x} \bar{y}$	$(C_{31}^+ \vec{v}_x)$ $(S_{61}^- \vec{v}_x)$	$(C_{33}^+ \vec{v}_y)$ $(S_{63}^- \vec{v}_y)$	$(C_{32}^+ \vec{v}_z)$ $(S_{62}^- \vec{v}_z)$
$D(C_{31}^-, S_{61}^+) = y z x$	$(C_{32}^- \vec{v}_x)$ $(S_{62}^+ \vec{v}_x)$	$(C_{33}^- \vec{v}_y)$ $(S_{63}^+ \vec{v}_y)$	$(C_{34}^- \vec{v}_z)$ $(S_{64}^+ \vec{v}_z)$
$D(C_{32}^-, S_{62}^+) = y z x$	$(C_{31}^- \vec{v}_x)$ $(S_{61}^+ \vec{v}_x)$	$(C_{34}^- \vec{v}_y)$ $(S_{64}^+ \vec{v}_y)$	$(C_{33}^- \vec{v}_z)$ $(S_{63}^+ \vec{v}_z)$
$D(C_{33}^-, S_{63}^+) = \bar{y} z \bar{x}$	$(C_{34}^- \vec{v}_x)$ $(S_{64}^+ \vec{v}_x)$	$(C_{31}^- \vec{v}_y)$ $(S_{61}^+ \vec{v}_y)$	$(C_{32}^- \vec{v}_z)$ $(S_{62}^+ \vec{v}_z)$
$D(C_{34}^-, S_{64}^+) = \bar{y} \bar{z} x$	$(C_{33}^- \vec{v}_x)$ $(S_{63}^+ \vec{v}_x)$	$(C_{32}^- \vec{v}_y)$ $(S_{62}^+ \vec{v}_y)$	$(C_{31}^- \vec{v}_z)$ $(S_{61}^+ \vec{v}_z)$

$D(C_{4x}^+, S_{4x}^-) = x \bar{z} y$	$(C_{4x}^- \vec{v}_x)$ $(S_{4x}^+ \vec{v}_x)$	$(C_{2f} \vec{v}_y)$ $(\sigma_{df} \vec{v}_y)$	$(C_{2d} \vec{v}_z)$ $(\sigma_{dd} \vec{v}_z)$
$D(C_{4y}^+, S_{4y}^-) = z y \bar{x}$	$(C_{2c} \vec{v}_x)$ $(\sigma_{dc} \vec{v}_x)$	$(C_{4y}^- \vec{v}_y)$ $(S_{4y}^+ \vec{v}_y)$	$(C_{2e} \vec{v}_z)$ $(\sigma_{de} \vec{v}_z)$
$D(C_{4z}^+, S_{4z}^-) = \bar{y} x z$	$(C_{2b} \vec{v}_x)$ $(\sigma_{db} \vec{v}_x)$	$(C_{2a} \vec{v}_y)$ $(\sigma_{da} \vec{v}_y)$	$(C_{4z}^- \vec{v}_z)$ $(S_{4z}^+ \vec{v}_z)$
$D(C_{4x}^-, S_{4x}^+) = x z \bar{y}$	$(C_{4x}^+ \vec{v}_x)$ $(S_{4x}^- \vec{v}_x)$	$(C_{2d} \vec{v}_y)$ $(\sigma_{dd} \vec{v}_y)$	$(C_{2f} \vec{v}_z)$ $(\sigma_{df} \vec{v}_z)$
$D(C_{4y}^-, S_{4y}^+) = \bar{z} y x$	$(C_{2e} \vec{v}_x)$ $(\sigma_{de} \vec{v}_x)$	$(C_{4y}^+ \vec{v}_y)$ $(S_{4y}^- \vec{v}_y)$	$(C_{2c} \vec{v}_z)$ $(\sigma_{dc} \vec{v}_z)$
$D(C_{4z}^-, S_{4z}^+) = y \bar{x} z$	$(C_{2a} \vec{v}_x)$ $(\sigma_{da} \vec{v}_x)$	$(C_{2b} \vec{v}_y)$ $(\sigma_{db} \vec{v}_y)$	$(C_{4z}^+ \vec{v}_z)$ $(S_{4z}^- \vec{v}_z)$
$D(C_{2a}, \sigma_{da}) = y x \bar{z}$	$(C_{4z}^- \vec{v}_x)$ $(S_{4z}^+ \vec{v}_x)$	$(C_{4z}^+ \vec{v}_y)$ $(S_{4z}^- \vec{v}_y)$	$(C_{2b} \vec{v}_z)$ $(\sigma_{db} \vec{v}_z)$
$D(C_{2b}, \sigma_{db}) = \bar{y} \bar{x} \bar{z}$	$(C_{4z}^+ \vec{v}_x)$ $(S_{4z}^- \vec{v}_x)$	$(C_{4z}^- \vec{v}_y)$ $(S_{4z}^+ \vec{v}_y)$	$(C_{2a} \vec{v}_z)$ $(\sigma_{da} \vec{v}_z)$
$D(C_{2c}, \sigma_{dc}) = z \bar{y} x$	$(C_{4y}^+ \vec{v}_x)$ $(S_{4y}^- \vec{v}_x)$	$(C_{2e} \vec{v}_y)$ $(\sigma_{de} \vec{v}_y)$	$(C_{4y}^- \vec{v}_z)$ $(S_{4y}^+ \vec{v}_z)$
$D(C_{2d}, \sigma_{dd}) = \bar{x} z y$	$(C_{2f} \vec{v}_x)$ $(\sigma_{df} \vec{v}_x)$	$(C_{4x}^- \vec{v}_y)$ $(S_{4x}^+ \vec{v}_y)$	$(C_{4x}^+ \vec{v}_z)$ $(S_{4x}^- \vec{v}_z)$
$D(C_{2e}, \sigma_{de}) = \bar{z} \bar{y} \bar{x}$	$(C_{4y}^- \vec{v}_x)$ $(S_{4y}^+ \vec{v}_x)$	$(C_{2c} \vec{v}_y)$ $(\sigma_{dc} \vec{v}_y)$	$(C_{4y}^+ \vec{v}_z)$ $(S_{4y}^- \vec{v}_z)$
$D(C_{2f}, \sigma_{df}) = \bar{x} \bar{z} \bar{y}$	$(C_{2d} \vec{v}_x)$ $(\sigma_{dd} \vec{v}_x)$	$(C_{4x}^+ \vec{v}_y)$ $(S_{4x}^- \vec{v}_y)$	$(C_{4x}^- \vec{v}_z)$ $(S_{4x}^+ \vec{v}_z)$

mit $\vec{v}_x = a/2 (0,1,1)$; $\vec{v}_y = a/2 (1,0,1)$; $\vec{v}_z = a/2 (1,1,0)$

A II : Herleitung der elastischen Energie H^{elast} eines kubischen Kristalls (siehe z.B. [39])

Unter einer Verformung versteht man einen Vorgang, bei dem ein Volumenelement, das sich an der Stelle $\vec{R}$ befindet, an die Stelle $\vec{R} + \vec{u}(\vec{R})$ gebracht wird. Bei einer Verformung muß $\vec{u}$ ortsabhängig sein, d.h.:

$$u_{\alpha\beta}(\vec{R}) = 1/2 \left(\frac{\partial u_{\alpha}(\vec{R})}{\partial x_{\beta}} + \frac{\partial u_{\beta}(\vec{R})}{\partial x_{\alpha}} + \sum_{\gamma} \frac{\partial u_{\gamma}(\vec{R})}{\partial x_{\alpha}} \frac{\partial u_{\gamma}(\vec{R})}{\partial x_{\beta}} \right) \quad (\text{A1})$$

Bei kleinen Verformungen läßt sich $u_{\alpha\beta}(\vec{R})$ in eine Potenzreihe entwickeln; die Fouriertransformierte der Reihe lautet:

$$u_{\alpha\beta}(\vec{R}) = u_{\alpha\beta}^{(0)} + \frac{i}{V} \sum_{\vec{q} \neq 0} q_{\beta} u_{\alpha}(\vec{q}) e^{i(\vec{q} \cdot \vec{R})} + O(u_{\alpha}^2(\vec{R})) \quad (\text{A2})$$

Dabei gilt für die Fourieramplituden:

$$u(-\vec{q}) = u^{*}(\vec{q})$$

Die elastische Energie eines kubischen Kristalls ist gegeben durch:

$$H^{\text{elast}} = \int d^3x \left\{ 1/2 c_{11} \sum_{\alpha} u_{\alpha\alpha}^2(\vec{R}) + c_{12} \sum_{\alpha < \beta} u_{\alpha\alpha}(\vec{R}) u_{\beta\beta}(\vec{R}) + 1/2 c_{44} \sum_{\alpha < \beta} u_{\alpha\beta}^2(\vec{R}) \right\} \quad (\text{A3})$$

Setzt man Gl.(A2) in Gl.(A3) ein und integriert, so erhält man:

$$H^{\text{elast}} = 1/2 V \left\{ c_{11} \sum_{\alpha} u_{\alpha\alpha}^{(0)2} + 2 c_{12} \sum_{\alpha < \beta} u_{\alpha\alpha}^{(0)} u_{\beta\beta}^{(0)} + c_{44} \sum_{\alpha < \beta} u_{\alpha\beta}^{(0)2} \right\} + (c_{11} + c_{12} + 2c_{44}) \sum_{\vec{q} \neq 0} \sum_{\alpha\beta} q_{\alpha} u_{\alpha}(\vec{q}) u_{\beta}(-\vec{q}) q_{\beta} \quad (\text{A4})$$

Der erste Term auf der rechten Seite von Gl.(A4) beschreibt die homogenen Verzerrungen des Kristalls, während der zweite Term die Fluktuationen beinhaltet.

Für die Interpretation der Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten von K_2SnCl_6 beschränkt man sich auf den homogenen Anteil von Gl.(A4). Für die homogenen Verzerrungen schreibt man:

$$u_{\alpha\alpha}^{(o)} \equiv \epsilon_{\alpha\alpha} \quad (A5)$$

Führt man insbesondere die Voigt'sche Indizierung ein (s. Kap.6.2), so reduziert sich der 6×6 - komponentige Verzerrungstensor $\underline{\epsilon}$ in einen sechsspaltigen Vektor $\vec{\epsilon}$.

Für die elastische Energie ergibt sich dann aus Gl.(A4):

$$H^{elast} = V \left(\frac{1}{2} c_{11} (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2 + \epsilon_3^2) + c_{12} (\epsilon_1 \epsilon_2 + \epsilon_2 \epsilon_3 + \epsilon_1 \epsilon_3) + \frac{1}{2} c_{44} (\epsilon_4^2 + \epsilon_5^2 + \epsilon_6^2) \right) \quad (A6)$$

Bei Symmetriebetrachtungen ist es sinnvoll, die symmetrieadaptierten elastischen Verzerrungen ϵ_T einzuführen, die sich durch Diagonalisierung des Verzerrungstensors $\underline{\epsilon}$ ergeben:

$$\begin{pmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{2}{\sqrt{6}} & \frac{-1}{\sqrt{6}} & \frac{-1}{\sqrt{6}} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ \epsilon_{xy} \\ \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yz} \end{pmatrix} \quad (A7)$$

Daraus erhält man:

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= 1/\sqrt{3} (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}) \\ \epsilon_2 &= 1/\sqrt{6} (2\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy} - \epsilon_{zz}) \\ \epsilon_3 &= 1/\sqrt{2} (\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}) \\ \epsilon_4 &= 1/\sqrt{2} (\epsilon_{yx} + \epsilon_{xy}) \end{aligned} \quad (A8)$$

$$\begin{aligned}\epsilon_5 &= 1/\sqrt{2} \quad (\epsilon_{zx} + \epsilon_{xz}) \\ \epsilon_6 &= 1/\sqrt{2} \quad (\epsilon_{zy} + \epsilon_{yz})\end{aligned}$$

Diese Verzerrungen transformieren sich wie die Darstellungen

$\Gamma = A_{1g}$, E_g und T_{2g} der Punktgruppe O_h :

$$\epsilon_{A_{1g}} \equiv \epsilon_1 \quad ; \quad \epsilon_{E_g} \equiv (\epsilon_2, \epsilon_3) \quad ; \quad \epsilon_{T_{2g}} \equiv (\epsilon_4, \epsilon_5, \epsilon_6) \quad (A9)$$

Auf die gleiche Weise erhält man die symmetrieadaptierten elastischen Konstanten c_T :

$$c_A = (V/N) (c_{11} + 2c_{12}) \quad ; \quad c_E = (V/N) (c_{11} - c_{12}) \quad ; \quad c_T = (V/N) c_{44} \quad (A10)$$

Damit ergibt sich für die elastische Energie:

$$\begin{aligned}H^{\text{elast}} &= 1/2 N \sum_{\Gamma} c_{\Gamma} \epsilon_{\Gamma}^2 \\ &= 1/2 V (c_A \epsilon_{A_{1g}}^2 + c_E \epsilon_{E_g}^2 + c_T \epsilon_{T_{2g}}^2) \quad (A11)\end{aligned}$$

A III : Herleitung der Hamiltonfunktion H^{int} (s. [21])

Die Hamiltonfunktion, die die Kopplung des homogenen elastischen Verzerrungsfeldes an den Ordnungsparameter $\vec{Q}$ beschreibt, wird in folgender Form angesetzt:

$$H^{int} = - \sum_{\alpha\beta} g_{\alpha\beta} Q_{\alpha} \epsilon_{\beta} - \sum_{\gamma\delta\nu} g'_{\gamma\delta\nu} Q_{\gamma} Q_{\delta} \epsilon_{\nu} - \sum_{\mu\rho\lambda} g''_{\mu\rho\lambda} Q_{\mu} \epsilon_{\rho} \epsilon_{\lambda} \quad (A12)$$

g_i , g'_j und g''_k sind Kopplungskonstanten. Höhere Kopplungsterme sollen nicht analysiert werden. Der erste Kopplungsterm auf der rechten Seite von Gl.(A12) beschreibt die lineare Kopplung zwischen den Ordnungsparameterkomponenten und dem homogenen Verzerrungsfeld, der mittlere Ausdruck beinhaltet die Kopplung von $\underline{\epsilon}$ an die quadratischen Ordnungsparameterkomponenten und der letzte Term gibt die Wechselwirkung der Ordnungsparameterkomponenten an das quadratische Verzerrungsfeld wieder. Der Ordnungsparameter Q_{α} transformiert sich wie die Darstellung T_{1g} in O_h .

Da die Hamiltonfunktion H^{int} invariant gegenüber den Transformationen der Punktgruppe O_h ist, müssen die Kopplungsterme daraufhin untersucht werden, ob die Produkte der jeweiligen Darstellungen die Einheitsdarstellung enthalten.

Die folgenden Rechnungen beziehen sich auf den Γ - Punkt ($\vec{q}=0$) der Brillouinzone.

1. Term: $- \sum_{\alpha\beta} g_{\alpha\beta} Q_{\alpha} \epsilon_{\beta}$

mögliche Kombinationen von $Q_{\alpha} \epsilon_{\beta}$:

$$Q_{T_{1g}} \epsilon_{A_{1g}}, \quad Q_{T_{1g}} \epsilon_{E_g}, \quad Q_{T_{1g}} \epsilon_{T_{2g}}$$

Direkte Produkte (s. z.B.[6]):

$$A_{1g} \times T_{1g} = T_{1g} \quad ; \quad E_g \times T_{1g} = T_{1g} + T_{2g} \quad ; \quad T_{2g} \times T_{1g} = A_{2g} + E_g + T_{2g} + T_{1g}$$

Da in keinem Produkt die Einheitsdarstellung enthalten ist, beschreibt der erste Kopplungsterm nicht die Symmetrie der Hamiltonfunktion und fällt aus diesem Grund weg.

2.Term :
$$- \sum_{\gamma \delta \nu} g_{\gamma \delta \nu}^i Q_{\gamma} Q_{\delta} \epsilon_{\nu}$$

mögliche Kombinationen :

$$Q_{T_{1g}}^2 \epsilon_{A_{1g}} \quad , \quad Q_{T_{1g}}^2 \epsilon_{E_g} \quad , \quad Q_{T_{1g}}^2 \epsilon_{T_{2g}}$$

Direkte Produkte : $T_{1g} \times T_{1g} = A_{1g} + E_g + T_{2g}$ für den Ordnungsparameter

$$A_{1g} \times (A_{1g} + E_g + T_{2g}) = A_{1g} + E_g + T_{2g}$$

$$E_g \times (A_{1g} + E_g + T_{2g}) = 2E_g + A_{1g} + T_{1g} + T_{2g}$$

$$T_{2g} \times (A_{1g} + E_g + T_{2g}) = 3T_{2g} + A_{1g} + E_g + T_{1g}$$

Diese Produkte enthalten die Einheitsdarstellung, es treten also in

H^{int} die Beiträge $-g_A Q_{A_{1g}}^2 \epsilon_{A_{1g}}$, $-g_E Q_{E_g}^2 \epsilon_{E_g}$, $-g_T Q_{T_{1g}}^2 \epsilon_{T_{1g}}$

auf.

3. Term fällt ebenso wie der erste Term weg, da die Einheitsdarstellung in den Produkten nicht enthalten ist.

Es ergibt sich also für H^{int} :

$$H^{int} = -g_A A_{1g} Q_{A_{1g}}^2 - g_E \epsilon_{E_g} Q_{E_g}^2 - g_T \epsilon_{T_{2g}} Q_{T_{2g}}^2 \quad (A13)$$

$$\begin{aligned} &= -g_A \sum_1 [Q_x^2(1) + Q_y^2(1) + Q_z^2(1)] \epsilon_1 \\ &\quad - g_E \sum_1 \{ [2Q_z^2(1) - Q_x^2(1) - Q_y^2(1)] \epsilon_3 + \sqrt{3} [Q_x^2(1) - Q_y^2(1)] \epsilon_2 \} \\ &\quad - g_T \sum_1 [Q_y(1)Q_z(1)\epsilon_4 + Q_z(1)Q_x(1)\epsilon_5 + Q_x(1)Q_y(1)\epsilon_6] \end{aligned}$$

A IV : Ausgewählte Meßtabellen

Zu Abb. 23 : Drehwinkelabhängigkeit der Brillouinlinienverschiebungen von K_2SnCl_6 bei Raumtemperatur

a) longitudinale (L) Moden (90° -Streugeometrie, Fabry-Perot-Plattenabstand = 3 mm und 5 mm)

ϕ/deg	350	355	0	10	15	23	37,5	50	
$\Delta\bar{\nu}_L/\text{cm}^{-1}$	0,4190	0,4110	0,4101	0,4180	0,4238	0,4386	0,4574	0,4643	
ϕ/deg	55	60	65	70	75	80	85	90	95
$\Delta\bar{\nu}_L/\text{cm}^{-1}$	0,4652	0,4644	0,4620	0,4594	0,4560	0,4554	0,4525	0,4516	0,4520

b) transversale (T1) Moden (90° -Streugeometrie, Plattenabstand = 10 mm)

ϕ/deg	317,5	325,5	337,5	345	355	0	2,5	7	22,5
$\Delta\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	0,2093	0,2150	0,2359	0,2523	0,2641	0,2671	0,2659	0,2641	0,2360
ϕ/deg	37,5	42,5	56,5						
$\Delta\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	0,2130	0,2085	0,2200						

c) transversale (T2) Moden (wie unter b))

ϕ/deg	17,5	27,5	40	42,5	60	75
$\Delta\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	0,2632	0,2566	0,2422	0,2317	0,2178	0,1982

Zu Abb. 24: Drehwinkelabhängigkeit der longitudinalen Moden von K_2ReCl_6 bei Zimmertemperatur

a) longitudinale (L) Moden (90° -Streugeometrie, Plattenabstand=3mm)

ϕ/deg	0	10	20	44	70	80	90	100	112
$\Delta\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	0,4346	0,4401	0,4505	0,4774	0,4760	0,4714	0,4704	0,4718	0,4780

b) eine Messung der transversalen (T1) Mode (90° -Streugeometrie, Plattenabstand=10 mm)

$$\phi = 0^\circ : \Delta\bar{\nu} = 0,2734 \text{ cm}^{-1}$$

Zu Abb. 25(a) : Temperaturabhängigkeit der Brillouinlinienverschiebungen in K_2SnCl_6

a) longitudinale (L) Moden in [001] - Richtung (90° -Streugeometrie, Plattenabstand = 5mm)

T/K	319	307	295	287	281	273	270,5	266
$\Delta\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	0,4120	0,4117	0,4107	0,4103	0,4089	0,4065	0,4058	0,4044
T/K	263	261,5	261	260,5	258,5	257	253,8	
$\Delta\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	0,4025	0,4014	0,4003	0,3912	0,3934	0,3953	0,3972	

b) longitudinale (L) Moden in [110] - Richtung (90° -Streugeometrie, Plattenabstand = 5mm)

T/K	318	307	295	285,5	276	271,5	263	261,2
$\Delta\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	0,4503	0,4509	0,4512	0,4517	0,4517	0,4516	0,4533	0,4548
T/K	259,5	257,5	255					
$\Delta\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	0,4518	0,4475	0,4466					

c) transversale (T1) Moden in [001] - Richtung (90° -Streugeometrie, Plattenabstand = 10 mm)

T/K	323	295	283	273	268	262
$\Delta\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	0,2658	0,2669	0,2647	0,2646	0,2658	0,2658

Zu Abb. 42 : Tieftemperaturspektrum (50 K) von K_2SnCl_6 in der monoklinen Phase

Mode	$\Delta\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$
$2\Gamma B_g, \Gamma A_g (\Gamma T_{1g})$	37,8
$\Gamma A_g (X A_{2g})$	46,3
$2\Gamma B_g (X E_g)$	60,0
	69,8
$\Gamma A_g, 2\Gamma B_g (\Gamma T_{2g})$	81,0
	84,0
$\Gamma A_g (X B_{2g})$	96,6
$2\Gamma B_g (X E_g)$	104,4

Zu Abb. 47 : Tieftemperaturspektrum ($T = 6,5 \text{ K}$) von K_2ReCl_6

Mode	(ΓT_{1g})	$(X A_{2g})$	$(X E_g)$		(ΓT_{2g})			$(X B_{2g})$	$(X E_g)$
$\Delta \bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	24,6	31,8	59,0	65,8	77,0	79,8	83,6	93,0	115,8

Zu Abb. 48 : Temperaturabhängigkeit der Rotationsmoden von K_2ReCl_6 in der Tieftemperaturphase

T/K	$\Delta \bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	
	(ΓT_{1g})	$(X A_{2g})$
6,5	24,6	31,8
21,4	24,4	31,4
30,5	24,0	30,8
45,5	23,4	29,6
58,0	22,2	27,8
63,9	21,0	26,8
72,0	19,4	23,7
76,0	18,3	22,4
80,0	17,8	21,3

Zu Abb. 49(b) : $p - T$ - Phasendiagramm für die kubisch - orthorhombische Phasenumwandlung

T/K	p/bar	orthorhombisch	kubisch
265,5	7420	x	
269,5	7450	x (schwach) $\longleftrightarrow$	x
268,4	7420	x	
268,0	5485		x
266,9	5528	x (schwach) $\longleftrightarrow$	x
268,6	8989	x	
271,4	8973	x (schwach) $\longleftrightarrow$	x
295,0	46800	x (schwach) $\longleftrightarrow$	x

Zu Abb. 50 : Druckabhängigkeit der Rotationsmoden und der externen Gitterschwingung von K_2SnCl_6 in der monoklinen Phase (T = 200 K)

p/ bar	$\Delta\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$			
	(ΓT_{1g})	(X E_g)		(ΓT_{2g})
5850	22,5	57,3	62,1	76,2
3963	23,4	56,7	61,8	75,0
3018	24,0	54,9	60,0	73,2
1044	24,9	54,0	58,5	72,0

Zu Tab. (20) : Druckparameter der internen Oktaedermode von K_2SnCl_6

T = 295 K

p/bar	$\Delta\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$		
	T_{2g}	E_g	A_{1g}
1	170,5	242,4	321,4
510	171,4	242,7	322,8
1000	171,7	243,6	323,3
1500	172,2	243,8	323,7
1987	172,5	243,7	323,7
2498	172,8	244,5	324,4
3026	173,1	244,6	324,9
3516	173,6	244,6	325,1
4031	173,9	245,1	325,9
4550	174,5	245,7	326,5
5084	174,8	245,8	326,8
5547	175,3	246,2	327,4
6120	175,4	246,3	327,3
6537	175,8	247,1	328,5
7122	176,3	247,5	328,9
7476	176,8	247,6	329,5
8046	176,9	247,8	329,6
10017	178,1	248,9	331,6
33600	200,8	266,5	358,5
38000	201,3	267,0	360,0
63500	217,5	278,0	377,7

10. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Jenkins, H.D.B., Pratt, K.F.: Adv. Inorg. Chem. and Radiochem., Vol. 22, 1 (1979)
- [2] Brown, I.D.: Can. J. Chem., Vol. 42, 2758 (1964)
- [3] Rössler, K., Winter, J.: Chem. Phys. Lett., 46, 566 (1977)
- [4] Ihringer, J.: Dissertation, Universität München (1977)
- [5] Bradley, C., Cracknell, A.P.: "The Mathematical Theory of Symmetry in Solids" Oxford: Clarendon Press (1972)
- [6] Atkins, P.W., Child, M.S., Phillips, C.S.G.: "Tables for Group Theory" Oxford University Press (1970)
- [7] Landau, L.D., Lifschitz, E.M.: "Lehrbuch der theoretischen Physik" Bd. V, Statistische Physik, Berlin: Akademie Verlag (1979)
- [8] Jeffrey, K.R.: J. Magn. Res. 7, 184 (1972)
- [9] Boysen, H., Ihringer, J., Prandl, W., Yelon, W.: Solid State Comm., 20, 1019 (1976)
- [10] Kugler, W., Knorr, K., Ihringer, J., Prandl, W.: Diskussionstagung der AGKP, Aachen, 19.3.-21.3.1979 and priv. comm.
- [11] Ihringer, J.: Acta Cryst. A36, 89 (1980)
- [12] Boysen, H., Hewat, A.W.: Acta Cryst. B34, 1412 (1978)
- [13] O'Leary, G.P., Wheeler, R.G.: Phys. Rev. B1, 11, 4409 (1970)
- [14] Lynn, J.W., Patterson, H.H., Shirane, G., Wheeler, R.G.: Solid State Comm. 27, 859 (1978)
- [15] Meissner, K.W.: J. Opt. Soc. Am. 6, 405 (1941)
- [16] Sandercock, J.R.: Opt. Comm. 2, 76 (1970)
- [17] Sandercock, J.R.: Solid State Comm. 26,8 547 (1978)
- [18] Benedek, G.P., Fritsch, K.: Phys. Rev. 149,2 647 (1966)
- [19] Cummins, H.Z., Schoen, P.E.: "Linear Scattering from Thermal Fluctuations" in: Physical Applications E1, 1029 (1972)

- [20] Landolt-Börnstein III, 11., Hellwege, K.H., Hellwege, A.M.
(eds.) Berlin, Heidelberg, New York: Springer (1979)
- [21] Henkel, W., Pelzl, J., Höck, K.-H., Thomas, H.:
Z.Physik B 37, 321 (1980)
- [22] Kittel, Ch.: "Einführung in die Festkörperphysik"
R. Oldenbourg Verlag München Wien, John Wiley & Sons GmbH
Frankfurt (1973)
- [23] Pelzl, J., Höck, K.-H., Miller, A.J., Ford, P.J., Saunders, G.A.:
Z.Phys.B in press
- [24] Bertels, W.: Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum (1980)
- [25] Wruk, N.: Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum (1980)
and priv. comm.
- [26] Hendrix, M.: Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum (1980)
- [27] Pelzl, J., Engels, P., Florian, R.: Phys.stat.sol. (b) 82,
145 (1977)
- [28] Armstrong, R.L.: "Structural Properties and Lattice Dynamics
of 5d Transition Metal Antifluorite Crystals" in: Physics
Reports, 345 (1980) North Holland Publishing Co., Amsterdam
- [29] Peercy, P.S., Samara, G.A., Morosin, B.: J.Phys.Chem.Solids
Vol. 36, 1123 (1975)
- [30] Ferraro, J.R.: J.Chem.Phys. 53, 1 117 (1970)
- [31] Samara, G.A., Sakudo, T., Yoshimitsu, K.: Phys.Rev.Lett. 35, 26
1767 (1975)
- [32] Thomas, H., Müller, K.A.: Phys.Rev.Lett. 17, 1256 (1968)
- [33] Slonczewski, J.C., Thomas, H.: Phys.Rev. 89, 3599 (1970)
- [34] Cowley, R.A.: Advances in Physics, Vol.29.No.1 1 (1980)
- [35] Morphee, R.G.S., Staveley, L.A.K., Walters, S.T., Wigley, D.L.:
J.Phys.Chem. 13, 132 (1960)
- [36] Pytte, E.: Acoustic Anomalies at Structural Phase Transitions,
in: "Structural Phase Transitions and Soft Modes".
Samuelson, E.J., Andersen, E., Feder, J. (eds.) p. 151
Oslo: Universitetsforlaget 1970)

- [37] Pytte, E.: Phys. Rev. B1, 924 (1970)
- [38] Shang-Keng Ma: "Modern Theory of Critical Phenomena"
Frontiers in Physics 46 (1976) W.A. Benjamin (editor)
- [39] Landau, L.D., Lifschitz, E.M.: "Lehrbuch der theoretischen
Physik" Bd. VII, Elastizitätstheorie, Berlin:
Akademie Verlag (1975)

11. VERZEICHNIS DER ABBILDUNGEN UND TABELLEN

Abb.		Seite
1.	(a) kubisch-flächenzentrierte (fcc) Elementarzelle von A_2MX_6 - Verbindungen (Hochtemperaturstruktur) (b) Strukturprinzip	6
2	Blick auf eine (001) - Fläche	7
3	Phasenumwandlungstemperaturen einiger Hexahalogenometallate als Funktion der Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE) nach [3] (a) M - Ionen aus der 4d - Serie außer Sn (b) M - Ionen aus der 5d - Serie	11
4	Elementarzellen und primitive Einheitszellen (a) im reellen Raum (b) im reziproken Raum	15
5	Optische Normalmoden und Eigenvektoren für A_2MX_6 -Verbindungen in der kubischen Hochtemperaturphase	17
6	Qualitatives Dispersionsschema für die Schwingungen der Bausteine von A_2MX_6 -Verbindungen in der kubischen Hochtemperaturphase	20
7	Lokale Normalkoordinaten Q_x , Q_y , Q_z der $[MX_6]^{2-}$ -Rotationsmode	21
8	Stabilitätsgrenzen für die Phasenumwandlungen 2. Ordnung in K_2SnCl_6 und K_2ReCl_6	31
9	(a) Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter von K_2SnCl_6 nach [10] (b) Temperaturgang des monoklinen Winkels β von K_2SnCl_6 in der Tieftemperaturphase (c) Temperaturverhalten des Volumens der Elementarzelle von K_2SnCl_6	36
10	(a) Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter von K_2ReCl_6 nach [13] (b) Temperaturgang des (213) - Überstrukturreflexes	37
11	Temperaturabhängigkeit der NQR - Frequenz von K_2SnCl_6 nach Jeffrey [8]	38
12	^{35}Cl -Resonanzspektren (NQR) als Funktion der Temperatur von K_2ReCl_6 nach [13]	39

13	Diffuse Balkensysteme in K_2SnCl_6 in der Brillouinzone des fcc - Gitters in der Höchsttemperaturphase nach Ihringer [11,4]	40
14	Dispersionskurve der A_2 -Komponente der $[SnCl_6]^{2-}$ -Rotationsmode auf dem Weg von Γ nach X nach [4]	41
15	(a) Antiferrodistortive (X-Punkt-) Rotationsmode der $[SnCl_6]^{2-}$ - Oktaeder (b) Primitive tetragonale Struktur von K_2SnCl_6 mit zwei Formeleinheiten pro Basis bei Kondensation der $[SnCl_6]^{2-}$ - Oktaeder am X-Punkt	43
16	Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität von K_2SnCl_6 nach Morphee et al. [35]	45
17	Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität von K_2ReCl_6 nach O'Leary und Wheeler [13]	47
18	(a) Phononendispersionszweige der A_2 -Rotationsmode von K_2ReCl_6 von Γ - Δ - X bei verschiedenen Temperaturen (b) Temperaturabhängigkeit der Energie der A_2 - und T_{1g} - Rotationsmoden nach [14]	49
19	Schematischer Aufbau der 90° - Brillouinstreuapparat	55
20	Anordnung für einen fünffachen Durchgang durch ein Fabry-Perot-Interferometer mittels Prismen	57
21	90° -Streugeometrie zur Streuung an (001), (111) und (110) - Flächen von kubischen Kristallen durch Drehung des Kristalls um die $[1\bar{1}0]$ - Achse	59
22	Einige ausgewählte Brillouinspektren von K_2SnCl_6 bei Raumtemperatur	65
23	Drehwinkelabhängigkeit der Brillouinlinienverschiebungen von K_2SnCl_6 bei Raumtemperatur	66
24	Drehwinkelabhängigkeit der longitudinalen Moden von K_2ReCl_6 bei Zimmertemperatur	67
25	(a) Temperaturabhängigkeit der Brillouinlinienverschiebungen in K_2SnCl_6 (b) Temperaturverlauf der symmetrieadaptierten elastischen Konstanten von K_2SnCl_6	70
26	Symmetrieadaptierte elastische Konstanten von $(NH_4)_2SiF_6 = f(T)$ nach [25]	71

27	Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten von K_2SnCl_6 gemessen mit Ultraschall [23]	72
28	Schallausbreitung der longitudinalen und transversalen Moden in K_2SnCl_6 als Funktion der Temperatur in der Umgebung von $T_{c1} = 262$ K gemessen mit Ultraschall [23]	73
29	Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit $v_T^{[111]}$ und der Dämpfung der transversal akustischen Moden $\vec{q} [111]$ in K_2SnCl_6 nach Pelzl et al. [23]	76
30	Temperaturabhängigkeit der Brillouinlinienverschiebungen der longitudinalen und der transversalen Phononen in K_2ReCl_6	82
31	Temperaturverlauf der symmetrieadaptierten elastischen Konstanten von K_2ReCl_6	83
32	Schematischer Aufbau der Hochdruckgaszelle	88
33	Probenhalter für die Gasdruckzelle	90
34	Aufbau der Gasdruckzelle mit Probenhalter in einem He-Badkryostaten	91
35	Aufbau einer Diamantzange	93
37	Rubin-Luminiszenzbanden zur Druckbestimmung	94
36	Kernstück der Diamantzange	95
38	Streugeometrie in der Diamantzange	95
39	Schematischer Aufbau des Ramanspektrometers	97
40	Unpolarisiertes Ramanspektrum erster Ordnung von K_2SnCl_6 bei Raumtemperatur	101
41	Ramanspektren der externen Moden von K_2SnCl_6 in den verschiedenen Phasen	103
42	Tieftemperaturspektrum (50K) von K_2SnCl_6 in der monoklinen Phase	104
43	Temperaturabhängigkeiten der Moden von K_2SnCl_6 im externen Gitterschwingungsbereich nach Pelzl et al. [27]	106
44	Gleichzeitige Messung der Doppelbrechung und des Ramanspektrums von K_2ReCl_6	107
45	Qualitative Doppelbrechungsmessung zur Lokalisierung der kritischen Temperaturen T_{c1} und T_{c2} in K_2ReCl_6	108

46	(a) Temperatur des Streuvolumens in K_2ReCl_6	109
	(b) Intensitätsverhältnis der $(X E_g)$ - Komponente der $[ReCl_6]^{2-}$ - Rotationsmode	
47	Tieftemperaturspektrum ($T = 6,5 \text{ K}$) von K_2ReCl_6	111
48	Temperaturabhängigkeit der Rotationsmoden von K_2ReCl_6 in der Tieftemperaturphase	111
49	(a) Ramanspektren von K_2SnCl_6 bei konstantem Druck und verschiedenen Temperaturen	114
	(b) p-T-Phasendiagramm für die kubisch-orthorhombische Phasenumwandlung (T_{c1})	
50	Druckabhängigkeit der Rotationsmoden und der externen Gitterschwingungen von K_2SnCl_6 in der monoklinen Phase	115
51	p-T-Phasendiagramm für K_2SnCl_6	117
52	Blick auf eine (001)-Fläche in der fcc-Hochtemperaturphase von A_2MX_6 - Verbindungen	120
53	Zur Berechnung der Funktion $r_{kk_1} = f(\theta)$	122
54	Gitterpotentiale bei verschiedenen Gitterkonstanten	123
55	Blick auf die $[MX_6]^{2-}$ - Oktaeder in einer (001)-Ebene und korrespondierende Gitterpotentiale	124
	(a) ungestörtes kubisches System	
	(b) gestörtes System unter hydrostatischem Druck	

Tab.		Seite
1	Atome zur Bildung von A_2MX_6 - Komplexen	4
2	Übersicht über einige A_2MX_6 -Verbindungen nach Gruppen der Metallionen geordnet [1]	5
3	Ionenradien und maximal mögliche Raumradien der Kationen für einige A_2MX_6 -Verbindungen nach [2]	9
4	Radienverhältnisse R_A und Strukturen einiger A_2MX_6 -Verbindungen nach [2]	9
5	Strukturen und Phasenumwandlungstemperaturen einiger A_2MX_6 -Verbindungen bei Raumtemperatur	13
6	Anzahl der Normalschwingungen am Γ -Punkt ($\vec{q} = 0$) der Brillouinzone für A_2MX_6 -Verbindungen mit kubischer Hochtemperaturstruktur	16
7	Ausgezeichnete Punkte in der Brillouinzone des fcc-Gitters mit Punktsymmetrie und Punktkoordinaten	18
8	Kompatibilitätsbedingungen für Γ -Punkt- und X-Punkt-Darstellungen des fcc-Gitters	19
9	Mögliche Raumgruppen bei Symmetrierniedrigung der kubischen Hochtemperaturphase hervorgerufen durch die Kondensation der $[MX_6]^{2-}$ -Rotationsmode	29
10	Phasenübergänge von K_2SnCl_6 und K_2ReCl_6 bei Kondensation der $[MX_6]^{2-}$ - Rotationsmode bei der kritischen Temperatur T_{c1}	32
11	Daten des Interferometers und des Versuchsaufbaus	56
12	Streutensoren für longitudinale und transversale Schallausbreitung in kubischen Kristallen	62
13	Schallgeschwindigkeiten $v_{l,T}$ und Intensitäten der Brillouinlinien in kubischen Kristallen bei 90° -Streugeometrie	62
14	Brillouinintensitäten für kubische Kristalle bei einer 180° - Rückstreuung und Polarisationsvektoren	63
15	Elastische Konstanten, Kompressibilitäten und Verhältnisse elasto-optischer Konstanten einiger Hexahalogenometallate bei Raumtemperatur	67
16	Darstellung des Ordnungsparameters und damit verbundene elastische Anomalien	79
17	Mögliche Raumgruppen der Zwischenphase von K_2SnCl_6 , die durch die XA_{2g} -Komponente der Rotationsmode induziert werden	80

18	Frequenzverschiebungen $\Delta\bar{\nu}$ der ramanaktiven Moden von K_2SnCl_6 und K_2ReCl_6 in $[\text{cm}^{-1}]$ bei Raumtemperatur	101
19	Kompatibilitätstabelle für die Rotationsmode T_{1g} und die externe Gitterschwingung T_{2g} von K_2SnCl_6 in den verschiedenen Phasen	104
20	Druckparameter der internen Oktaedermode von K_2SnCl_6 verglichen mit denjenigen anderer Ionenkristalle	118
21	Soft-Moden, Umwandlungstemperaturen und Steigungen dp/dT von einigen Perowskiten und von anderen Verbindungen nach [31] im Vergleich zu K_2SnCl_6	125

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Professor Dr. J. Pelzl für die stetige Förderung und Unterstützung dieser Arbeit bedanken.

Am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart konnten die für diese Arbeit notwendigen Hochdruck-Messungen durch Vermittlung von Herrn Dr. H. D. Hochheimer durchgeführt werden.

Für seine ständige Diskussionsbereitschaft und seine Ratschläge, die mir eine wertvolle Hilfe waren, bin ich ihm zu Dank verpflichtet.

Schließlich möchte ich mich bei allen Mitarbeitern und Kollegen bedanken, die mir mit Rat und Tat geholfen haben.

Diese Arbeit wurde teilweise aus Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziert.

